97610

Изъ Гигіенической Лабораторіи Императорскаго Юрьевскаго Университета проф. Г. В. Хлопина.

Дальнѣйшія изслѣдованія

относительно

дезинфицирующихъ свойствъ

нафтеновыхъ кислотъ и ихъ солей.

Диссертація

на степень магистра фармаціи

Г. Г. Спальвингкъ.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

РИГА.

Типографія „Гутенбергъ".

1902.

Печатано съ разрѣшенія Медицинскаго факультета Императорскаго Юрьевскаго Университета.

Г. Юрьевъ, 15-го ноября 1902 года.

№ 1756. Деканъ: **В. Курчинскій.**

Считаю своимъ пріятнѣйшимъ долгомъ выразить здѣсь многоуважаемому профессору Григорію Виталіевичу Хлопину мою искреннюю благодарность за позволеніе работать въ его лабораторіи, предложеніе темы и неустанное руководство и живой интересъ, который онъ мнѣ во все время работы такъ щедро удѣлялъ.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538125_0047

Предисловіе.

Настоящая работа является продолженіемъ цѣлаго ряда изслѣдованій относительно нефти и ея продуктовъ, произведенныхъ при прямомъ участіи и подъ руководствомъ проф. Г. В. Хлопина въ гигіенической лабораторіи Императорскаго Юрьевскаго Университета.

Первой въ этой серіи была опубликована работа о „Вліяніи нефтяныхъ продуктовъ на рыбное населеніе рѣкъ и качество ихъ воды“ проф. Хлопина и студ. Никитина, въ которой упомянутые авторы доказали ядовитость нефти и ея продуктовъ для рыбъ, а также и то, что нефть, мазутъ и керосинъ растворяются въ рѣчной водѣ въ количествахъ, достаточныхъ для превращенія ея въ ядовитый для рыбъ растворъ. Тутъ же авторы и высказали предположеніе, что при отравленіяхъ рыбъ нефтью, азотистыя основанія роли не играютъ, что впослѣдствіи было доказано профессоромъ Хлопинымъ на основаніи лабораторныхъ опытовъ.

Чтобы выяснить поближе, какія именно составныя части нефти обладаютъ ядовитыми свойствами, по предложенію его въ той же лабораторіи было нѣсколько позже И. Д. Купцисомъ произведено изслѣдованіе свойствъ щелочной вытяжки нефти. Работа эта подтвердила предположенія проф. Хлопина относительно того, что ядовитыми свойствами обладаютъ нефтяные углеводороды и ихъ ближайшія химическія производныя и выяснило, что кислые продукты нефти, въ частности нафтеновыя кислоты, обладаютъ наибольшей ядовитостью и являются главнымъ рыбнымъ ядомъ.

На ряду съ опытами надъ вліяніемъ нафтеновыхъ кислотъ преимущественно на холоднокровныхъ животныхъ, И. Д. Купцисомъ были испытаны также и дезинфицирующія свойства нафтеновыхъ кислотъ. Къ послѣдней части изслѣдованій и примыкаетъ настоящая работа „Дальнѣйшія изслѣдованія дезинфицирующихъ свойствъ нафтеновыхъ кислотъ и ихъ солей.“

I. Литературная часть.

Глава I.

Нѣсколько словъ о сырой нефти и современной ея обработкѣ.

Химическая натура нефти.

Мы считаемъ возможнымъ ограничиться только самымъ краткимъ очеркомъ химическаго состава нефти и ея продуктовъ, такъ какъ объ этомъ уже съ достаточной полнотой изложено въ трудѣ И. Д. Купциса: „Дальнѣйшія изслѣдованія относительно вредныхъ свойствъ нефти и ея продуктовъ для рыбъ и животныхъ", вышедшемъ въ 1901 г. также изъ лабораторіи гигіеническаго института Импер. Юрьевскаго Университета.[1])

Нефть принадлежитъ къ группѣ т. н. битумовъ, смолистыхъ ископаемыхъ, состоящихъ изъ углерода и водорода, нерѣдко содержащихъ кислородъ и сѣру, а иногда и азотъ. Вещества эти были извѣстны уже древнѣйшимъ народамъ. Слово „bitumen" въ значеніи „земляной смолы" встрѣчается у Плинія и Тацита, сообщающихъ о примѣненіи твердыхъ битумовъ, какъ скрѣпляющаго матеріала при сооруженіи построекъ. Такое же примѣненіе земляная смола и асфальтъ имѣли у древнихъ евреевъ, о чемъ неоднократно упоминается въ Ветхомъ Завѣтѣ.

Битуминозныя вещества встрѣчаются въ природѣ въ трехъ видоизмѣненіяхъ: въ твердомъ, жидкомъ и газо-

[1]) И. Д. Купцисъ. Диссертація на степень магистра фармаціи, Юрьевъ, 1901 г.

образномъ, при чемъ жидкіе битумы большею частью содержатъ въ растворенномъ состояніи, какъ газообразные, такъ и твердые продукты, въ различныхъ процентныхъ отношеніяхъ.

Прямымъ слѣдствіемъ этого является существованіе въ природѣ множества различныхъ по удѣльному вѣсу и качествамъ сортовъ нефти даже въ одной и той-же мѣстности такъ что является необходимость производить изслѣдованія образцовъ каждаго источника; тѣмъ же обстоятельствомъ затрудняется и классификація изслѣдуемыхъ продуктовъ. Этимъ отчасти и объясняются многочисленныя противорѣчія, встрѣчающіяся въ самыхъ первыхъ изслѣдованіяхъ нефти.

Изъ всѣхъ битуминозныхъ веществъ существенный интересъ для насъ имѣютъ лишь жидкіе продукты, извѣстные въ Россіи подъ общимъ названіемъ нефти.

Нефть, вытекая изъ земли, имѣетъ неодинаковый видъ, а именно отъ жидкаго, прозрачнаго, свѣтлаго масла, до темной, густой, дегтеобразной жидкости. Кромѣ углерода и водорода она содержитъ еще сѣру, по изслѣдованіямъ большинства авторовъ также кислородъ, и азотистыя основанія[1]). Существуютъ впрочемъ и безкислородные сорта нефти: такъ по сообщеніямъ Залозицкаго[2]) на островѣ Явѣ открыто новое интересное горное масло уд. в. 0,970, совершенно не содержащее кислорода и весьма скоро высыхающее на солнцѣ. Нефть эта по запаху напоминаетъ терпентинное масло и прямо можетъ, будто-бы, служить для приготовленія лаковъ вмѣсто скипидара.

Элементарный составъ Бакинской нефти по изслѣдованіямъ Марковникова слѣдующій: углерода = 86,87 %;

---

[1]) G. W. Chlopin. Die organischen Basen des russischen Erdöles. Berl. Berichte, XXXIII. H. 15. 1900; также Вѣстн. Суд. мед. и общ. гигіены 1900, Іюнь, стр. 1006.

[2]) Ztg. für angew. Chemie № 21. Рефератъ журнала „Химикъ, вѣстникъ химической Технологіи“ 1900, № 1, pg. 23.

водорода = 12,19%; сѣры = 0,16%; кислорода = 0,09—0,08%; кромѣ того, по изслѣдованіямъ проф. Хлопина[1]) азотистыхъ основаній не болѣе 0,0005%. Что же касается химической природы нефти, то изслѣдованія въ этомъ направленіи нельзя еще считать вполнѣ оконченными. Тѣмъ не менѣе на основаніи имѣющихся данныхъ принимаютъ, что нефть имѣетъ слѣдующій химическій составъ:

Кавказская нефть представляетъ собой смѣсь: нафтеновыхъ углеводородовъ (80%) съ

1) небольшимъ количествомъ (до 10%) ароматическихъ соединеній, какъ то: псевдокумола, дурола, цимола и др.;
2) „ „ непредѣльныхъ и предѣльныхъ углеводородовъ жирнаго ряда;
3) „ „ кислородъ содержащихъ веществъ, нейтральнаго и кислотнаго характера (между послѣдними и нафтеновыя кислоты);
4) „ „ группы очень мало изслѣдованныхъ углеводородовъ, по Кремеру,[2]) принадлежащихъ къ группѣ каучена и метатеребена;
5) „ „ по всей вѣроятности, терпеновъ и политерпеновъ[3]);
6) „ „ азотистыхъ соединеній пиридиноваго и хинолиноваго рядовъ и
7) „ „ сѣру содержащихъ веществъ.

Такимъ образомъ главную массу Кавказской нефти, больше 80%, составляютъ особые, непредѣльные, гомологическіе углеводороды общей формулы C_nH_{2n}, такъ называемые

[1]) G. W. Chlopin, loco cit.

[2]) Тумскій, Технологія нефти pag. 86.

[3]) Тумскій op. cit. pag. 85.

нафтены, стоящіе между жирными и ароматическими углеводородами. Въ этихъ углеводородахъ растворены другія составныя части Кавказской нефти.

Нужно замѣтить, что химическая натура нафтеновъ далеко еще не установлена, хотя о нихъ уже существуетъ цѣлая спеціальная литература, недавно собраная Вышинымъ[1]). Приведемъ здѣсь выводъ д-ра Р. А. Вышина, къ которому онъ пришелъ въ своемъ очеркѣ о нафтенахъ[2]):

„Слѣдовательно нафтены при современномъ состояніи нашихъ знаній, должны быть разсматриваемы какъ углеводороды, которые принадлежатъ, по крайней мѣрѣ, къ тремъ различнымъ системамъ, а именно къ производнымъ 1) гексагидрогенизированныхъ бензоловъ, 2) пятичленнаго углеводороднаго ядра (пентаметиленовъ), 3) шестичленнаго ядра (гексаметиленовъ)".

Этимъ мы и закончимъ нашъ краткій очеркъ химической природы Кавказской нефти.

Техническая обработка бакинской нефти.

Когда послѣ взятія Баку русскимъ генераломъ Матюшкиномъ въ 1723 году нефтеносныя области сѣвернаго Кавказа перешли во владѣнія Россіи, эксплоатація нефтяныхъ источниковъ въ Баку и окрестностяхъ, находилась въ самомъ первобытномъ состояніи. Персами было оставлено нѣсколько сотъ нефтяныхъ колодцевъ, изъ которыхъ нефть вмѣстѣ съ сопровождающей ее соленой водой вычерпывалась бурдюками (кожаными мѣшками) и безъ всякой дальнѣйшей обработки, послѣ отстаиванія воды, употреблялась въ домашнемъ обиходѣ для смазыванія ремней, конской утвари, леченія скота отъ

---

[1]) Dr. R. A. Wischin. Die Naphtene. Braunschweig. Verlag Vieweg und Sohn. 1901.

[2]) Вышинъ, op. cit., pag. 19.

чесотки и кожныхъ болѣзней, для горѣнія въ т. н. „чиракахъ“, глиняныхъ горшкахъ[1]).

И не смотря на то, что по сообщеніямъ заграничныхъ путешественниковъ (Лерхе, Гмелина) сущность перегонки нефти Бакинскимъ жителямъ была извѣстна уже въ 18 столѣтіи[2]), техническая обработка ея началось только въ концѣ шестидесятыхъ годовъ прошлаго столѣтія. Правда, уже раньше были сдѣланы попытки устройства нефтеперегонныхъ заводовъ, но всѣ они просуществовали недолго, и имѣли значеніе развѣ только историческое.

Такимъ образомъ, если начало русской нефтяной промышленности заставляло себя чрезвычайно долго ждать, за то развитіе ея пошло впередъ быстрыми шагами, и въ настоящее время техническая обработка нефти у насъ можетъ считаться вполнѣ удовлетворительной: послѣ обработки нефти нѣтъ больше „остатковъ“ дѣйствительно не утилизируемыхъ, и таковыми въ настоящее время являются только т. н. кислые и щелочные отбросы. Утилизація ихъ и составляетъ ближайшую задачу нефтяной промышленности и въ послѣднее время уже сдѣлано не мало предложеній для использованія этого послѣдняго бремени нефтяныхъ заводовъ.

Современную обработку нефти можно свести къ двумъ главнымъ манипуляціямъ:

1) дробной перегонкѣ сыраго матеріала,

2) химической очисткѣ полученныхъ перегоновъ.

Дробная перегонка на большинствѣ Бакинскихъ заводовъ производится слѣдующимъ образомъ[3]). Сначала отгоняются низкокипящія части, до 150° С. (ихъ получается отъ 6—10 %).

---

1) Менделѣевъ. Нефтяная промышленность въ сѣверо-американскихъ штатахъ, Пенсильваніи и на Кавказѣ. С.-Петербургъ 1877 г.

2) Тумскій. Op. cit. 1891, pag. 9.

3) Schmidt. Pharmazeutische Chemie. II. Theil. 1896, pag. 107.

Эта фракція обыкновенно не перерабатывается дальше, а идетъ на освѣщеніе заводовъ и отопленіе котловъ. Затѣмъ слѣдуетъ главная фракція при 150—270° С., дающая обыкновенный керосинъ (выходъ равенъ 30—40 %), а потомъ при 270—300° С. керосинъ II сорта или т. н. соларовое масло (выходъ 5—13,5 %). Остатокъ — 36,5—59,6 % представляетъ собой мазутъ, содержащій смазочныя масла, иногда параффинъ и вазелинъ.

По удѣльному вѣсу фракціи 270—310° С. Харичковъ[1]) считаетъ возможнымъ впередъ узнать, находится ли въ данной нефти параффинъ или смазочныя масла. Авторъ раздѣляетъ всѣ сорта нефти на два класса: параффиновую и безпараффиновую нефть.

Къ I классу, параффиновой нефти, принадлежатъ сорта, у которыхъ уд. в. фракціи 270—310° С. равняется 0,825. Они содержатъ много параффина. Остатокъ вазелинообразный.

II классъ составляетъ нефть безпараффиновая, уд. в. фракціи 270—310° С. = 0,860. Параффина мало. Остатокъ жидкій или тягучій, смолистый.

I подклассъ II класса.
Остатокъ имѣетъ уд. в. выше 0,940, смолистый = нефть смолистая. (Типъ: Грозненская.)

II подклассъ II класса.
Остатокъ имѣетъ уд. в. не выше 0,910, богатъ масломъ = нефть маслообразная.

Остатокъ послѣ отгонки керосина и соларовaго масла или прямо пускается въ торговлю подъ названіемъ мазута, имѣющаго громадное примѣненіе въ отопленіи, особенно пароходныхъ и фабричныхъ котловъ, или дальше перерабатывается на смазочныя масла, при чемъ мазутъ подвергается

[1]) Ж. Р. Х. О. 29, pag. 151.

вторичной перегонкѣ при помощи перегрѣтыхъ до 300° С. водяныхъ паровъ. По Энглеру [1]) при этомъ получаются:

соларовое масло	тяжелое	10%	уд. в.	0,870,
веретенное	„ „	10%	„ „	0,896,
машинное	„ „	25%	„ „	0,908—0,910,
цилиндровое	„ „	3%	„ „	0,915—0,918.

Остатокъ послѣ полученія смазочныхъ маселъ обыкновенно дальше не перерабатывается и находитъ себѣ примѣненіе какъ горючій матеріалъ.

Полученные при дробной перегонкѣ нефти продукты подвергаются дальше химической очисткѣ. Эта очистка, для керосина, напримѣръ, сводится къ удаленію веществъ производящихъ кислоты, и кислородныхъ соединеній, могущихъ обусловливать окрашиваніе и скорое осмоленіе его. Изъ смазочныхъ маселъ кислоты также должны быть удалены, такъ какъ онѣ обладаютъ свойствомъ растворять металлы, вслѣдствіе чего разъѣдаютъ при смазкѣ металлическія части машинъ.

Послѣ многихъ опытовъ наилучшимъ способомъ химической очистки керосина и смазочныхъ маселъ оказалась эмпирически найденная послѣдовательная обработка крѣпкой сѣрной кислотой и растворомъ ѣдкаго натра. Концентрація раствора послѣдняго реагента для каждаго очищаемаго продукта различна, при чемъ большую роль въ правильной обработкѣ играетъ также и температура, при которой ведется реакція. При несоотвѣтствующей концентраціи щелочи и неподходящей температурѣ получается трудно отстаивающаяся эмульсія.

Обыкновенно очищеніе производится слѣдующимъ образомъ: полученныя послѣ дробной перегонки фракціи снова перегоняются, смѣшиваются съ 0,25—0,5% крѣпкой сѣрной кислоты, обыкновенно 66°В и размѣшиваются въ

[1]) E. Schmidt. Op. cit. 1896. Bd. II., pg. 108.

продолженіи 1/2—1 часа, послѣ чего кислота спускается; послѣ промывки очищаемаго продукта водою, кислота замѣняется соотвѣтствующей крѣпости растворомъ ѣдкаго натра.

При этомъ процессѣ очищенія керосина и смазочныхъ маселъ, какъ побочные продукты получаются:

1) Кислые отбросы, т. н. кислотный гудронъ (отбросная сѣрная кислота),

2) щелочные отбросы, т. е. отбросный ѣдкій натръ.

Количества этихъ остатковъ громадны. По вычисленіямъ Вышина[1]) для одного города Баку они ежегодно составляютъ:

80 мил. килограммовъ (около 5 милл. пудовъ); изъ нихъ
50 „ „ кислыхъ отбросовъ,
30 „ „ щелочныхъ „

Неудивительно, что въ настоящее время вниманіе всѣхъ техниковъ обращено на утилизацію этихъ продуктовъ, предназначенныхъ можетъ быть служить исходнымъ матеріаломъ для новой отрасли химической промышленности.

Въ виду такой возможности мы и посвящаемъ кислымъ и щелочнымъ отбросамъ слѣдующую отдѣльную главу.

Глава II.

Нефтяные отбросы.

Кислые отбросы или т. н. кислотный гудронъ.

Кислые нефтяные отбросы представляютъ собой, какъ уже выше сказано, сѣрную кислоту, спущенную послѣ обработки продуктовъ дробной перегонки. По наружному

[1]) Wischin. Op. cit., pg. 6.

виду это темная, почти черная, болѣе или менѣе густая жидкость, не всегда одинаковаго химическаго состава, въ зависимости отъ тѣхъ веществъ, которыя находились въ видѣ примѣси въ очищаемомъ перегонѣ. На составъ же отдѣльныхъ фракцій, полученныхъ послѣ фабричной перегонки, по Тумскому[1]), имѣютъ дѣйствіе не только химическая природа нефти и предѣлы t^0 ея перегонки, но также и многія постороннія вліянія, какъ то: самый способъ перегонки, неравномѣрное повышеніе тепературы, устройство и размѣры перегоннаго куба и т. д.

Химическое дѣйствіе сѣрной кислоты при очищеніи перегоновъ, по Вышину[2]), сводится къ слѣдующему: подъ дѣйствіемъ ея, находящіеся въ перегонѣ непредѣльные углеводороды формулы C_nH_{2n-2} и C_nH_{2n-4} (нафтилены и терпены) отчасти полимеризуются, осмоляются и окисляются, отчасти образуютъ эфиро-сѣрныя кислоты; ароматическіе углеводороды даютъ сульфокислоты; фенолообразныя вещества перегоновъ — продукты окисленія. Кислотный гудронъ слѣдовательно представляетъ собой растворъ всѣхъ этихъ соединеній въ разбавленной водой сѣрной кислотѣ.

За границей давно уже думали объ утилизаціи кислотныхъ отбросовъ и въ настоящее время имѣется уже множество патентованныхъ химическихъ препаратовъ, полученныхъ изъ кислотнаго гудрона тою или другою обработкой.

Главное мѣсто между ними занимаютъ т. н. туменолы, предложенные какъ замѣна ихтіола въ леченіи кожныхъ болѣзней.

Туменолы представляютъ собой сульфокислоты и сульфоновыя производныя непредѣльныхъ углеводородовъ нефти (за исключеніемъ нафтеновъ) и получаются выдѣленіемъ этихъ соединеній изъ кислаго гудрона посредствомъ горячей,

---

[1]) Тумскій. Технологія нефти, 1896, pag. 4.

[2]) Op. cit., pag. 6.

содержащей хлористый натръ, воды. Препаратъ очищается повторнымъ растворенiемъ въ водѣ и выдѣленiемъ изъ нея щелочами. По Харичкову[1]) туменоловые препараты фирмы Месселя въ Дармштадтѣ обладаютъ сильно возстановляющими свойствами, переводя сулему въ каломель, соли окиси олова въ соли закиси и т. д.

Фирма Гельмерсъ[2]) въ Гамбургѣ сообщаетъ о приготовленiи цѣлой серiи, уже патентованныхъ, новыхъ препаратовъ сульфокислотъ, полученныхъ усовершенствованнымъ способомъ очищенiя туменоловъ. Препараты Гельмерса отъ туменоловыхъ кислотъ отличаются растворимостью щелочно-земельныхъ солей въ водѣ и предложены какъ растворители углеводородовъ, жировъ, жирныхъ и эфирныхъ маселъ. Окисленiемъ ихъ получается цѣлая серiя новыхъ продуктовъ, обладающихъ будто-бы сильными дезинфицирующими свойствами.

Говоря о вышеприведенныхъ туменолахъ, нельзя не описать нѣкоторыя отечественныя дезинфицирующiя средства, предложенныя за послѣднiе 10 лѣтъ подъ различными названiями и по способу приготовленiя и химическому составу весьма напоминающiя туменолы.

I. Препаратъ „дезинфектинъ“ д-ра Бартошевича. Препаратъ приготовлялся по двумъ способамъ: старому — 1892 года и новому — 1895 года. По старому способу[3]) на 100 ч. мазута наливалось 20 ч. крѣпкой сѣрной

[1]) Харичковъ. Объ утилизацiи отбросовъ обробатывающей нефтяной промышленности. Докладъ въ общ. собран. Терск. отд. Имп. Русск. Технич. общ. 6 iюня 1900 г.

[2]) Helmers. Erzeugung von Tumenolen. Chemik. Ztg. 1895, pag. 1470.

[3]) Врачъ, 1892. № 46.

кислоты и къ полученному, послѣ отстаиванія, нижнему слою жидкости прибавлялся избытокъ ѣдкаго натра. Полученный продуктъ очевидно есть натровая соль отбросной сѣрной кислоты т. е. содержитъ тѣ же сульфосоединенія resp. натровыя соли (только здѣсь не выдѣленныя и неочищенныя), какъ и туменолы.

Для приготовленія дезинфектина по способу 1895 года, д-ръ Бартошевичъ ѣдкій натръ прибавлялъ не къ нижнему, а къ верхнему слою. Слѣдовательно этотъ препаратъ уже совсѣмъ иного состава, содержитъ очень мало сульфосоединеній, а состоитъ изъ смѣси натровыхъ солей нафтеновыхъ кислотъ, углеводородовъ смазочныхъ маселъ и свободнаго ѣдкаго натра.

II. Препараты Шевелина. a. „Нафтіолъ". По Потапову[1]) изслѣдовавшему эти препараты, нафтіолъ приготовляется изъ готовыхъ или ex tempore приготовляемыхъ кислыхъ отбросовъ керосиновыхъ фракцій. Изъ кислыхъ отбросовъ „нафтіолъ" получается повторнымъ выдѣленіемъ сульфосоединеній горячей водопроводной водой и послѣдующей обработкой ихъ амміакомъ, въ общемъ аналогично полученію ихтіолъ — аммонія. Слѣдовательно нафтіолы (ихъ приготовлено нѣсколько — различной крѣпости) представляютъ собой аммоніевыя соли туменола.

b. „Нафтоэкстрактъ" Шевелина, щелочной реакціи, по составу похожъ на дезинфектинъ Бартошевича 1892 года, т. е. также содержитъ натровыя соли тѣхъ неочищенныхъ сульфосоединеній, которыя находятся въ туменолѣ, въ смѣси съ свободнымъ ѣдкимъ и углекислымъ натромъ.

---

[1]) Потаповъ. Матеріалы къ оцѣнкѣ обеззараживающихъ свойствъ нѣкоторыхъ производныхъ нефти. Диссертація С.-Петербургъ 1894 г.

c. „Сульфонафтенъ“ Шевелина — кислой реакціи, можетъ быть разсматриваемъ прямо какъ смѣсь неочищеннаго туменола съ сѣрной кислотой (кислые нефтяные отбросы), такъ какъ представляетъ собой нафтоэкстрактъ, изъ котораго удалена какъ свободная, такъ и связанная щелочь.

d. Нафта I и нафта II Шевелина, кислой реакціи — побочные продукты при полученіи нафтіола. Онѣ содержатъ не вступившую въ реакцію сѣрную кислоту безъ примѣси туменола и слѣдовательно должны быть разсматриваемы просто какъ неочищенная сѣрная кислота съ механической примѣсью тѣхъ органическихъ соединеній, которыя не были сульфурированы первоначальной кислотой.

Этимъ мы и заканчиваемъ перечисленіе русскихъ дезинфицирующихъ средствъ, полученныхъ изъ нефтяныхъ продуктовъ.

Вышеприведенные препараты въ томъ же порядкѣ перечислены И. Д. Купцисомъ[1]). По мнѣнію Купциса дезинфектинъ Бартошевича 1892 года и нафтіолъ Шевелина состоятъ — первое изъ натровыхъ солей кислотъ мазута, второе изъ аммоніевыхъ солей кислотъ фракціи керосина[2]). Если подъ кислотами мазута и кислотами керосиновыхъ фракцій подразумѣвать нафтеновыя кислоты (за исключеніемъ незначительныхъ количествъ другихъ летучихъ кислотъ), то этихъ кислотъ въ выше приведенныхъ препаратахъ содержаться не должно, такъ какъ извѣстно, что нафтеновыя кислоты изъ керосина и смазочныхъ маселъ сѣрной кислотой не извлекаются, а напротивъ попадаютъ въ т. н. щелочные отбросы. У Бартошевича и Шевелина дальнѣйшей обработкѣ щелочью подвергается только нижній слой представляющій отбросную сѣрную кислоту и слѣдо-

---

[1]) Купцисъ. Диссертація 1901, pg. 112 u. 113.

[2]) Купцисъ. Op. cit., pg. 113.

вательно не содержащій нафтеновыхъ кислотъ (если не считать случайную механическую примѣсь).

Это объясненіе относится также къ нафто-экстракту и сульфонафтену Шевелина, такъ какъ эти препараты въ сущности того же самаго основнаго состава какъ и оба предыдущіе.

Что касается нафты I и II, то И. Д. Купцисъ[1]) считаетъ ихъ за кислые отбросы. На основаніи приведенныхъ соображеній эти препараты представляютъ собой только одну отбросную сѣрную кислоту, такъ какъ въ нихъ отсутствуютъ сульфокислоты и другія соединенія (т. е. туменолы вообще), которыя были выдѣлены для полученія нафтіола.

Кромѣ туменоловыхъ препаратовъ изъ кислыхъ отбросовъ за границею приготовлены и другія вещества. Такъ Фрашъ взялъ патентъ на приготовленіе изъ нихъ желтаго красящаго вещества, получаемаго[2]) послѣ продолжительнаго нагрѣванія кислаго гудрона растворенiемъ его въ горячемъ ѣдкомъ натрѣ, дальше обработкой полученной вытяжки посредствомъ известковаго молока и разложеніемъ полученныхъ кальціевыхъ солей сульфокислотъ при дѣйствіи на нихъ сѣрной кислоты. Выдѣленныя кислоты обладаютъ свойствами хорошаго красящаго вещества желтаго цвѣта.

Въ Баку утилизація кислыхъ отбросовъ всецѣло сводится или къ полученію сѣрной кислоты, игнорируя органическія части отбросовъ, или къ полученію гудрона, асфальтообразной массы, при чемъ неорганическая часть отбросовъ остается необработанной.

Кромѣ обыкновенной неочищенной сѣрной кислоты, Рагозинъ и Дворковичъ предлагали также получать изъ кислотныхъ отбросовъ нордгаузенскую дымящую сѣрную

[1]) Купцисъ. Op. cit., pag. 113.

[2]) Frash. Farbstoffe aus Abfallsäure Chemik.-Ztg. 1896., pag. 747.

кислоту [1]): отбросы обрабатываются желѣзными опилками, и извлеченный образовавшійся желѣзный купоросъ прокаливаніемъ разлагается обычнымъ способомъ по уравненію:

$$2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3.$$

Въ послѣднее время въ Баку особенное вниманіе обращено на обработку органической части кислотныхъ отбросовъ. Такъ, по сообщенію Харичкова,[2]) въ нефтяномъ отдѣлѣ Кавказской юбилейной выставки въ 1901 г. въ Баку гудроннымъ заводомъ Божанова и Липинскаго были выставлены многіе продукты кислотнаго гудрона, среди которыхъ, кромѣ гудрона нѣсколькихъ марокъ, находились еще различные сорта нефтяныхъ лаковъ — скипидарные, скипидароливковые и спиртовые.

Щелочные отбросы нефти.

Щелочные отбросы получаются, какъ уже выше сказано, при обработкѣ нефтяныхъ погоновъ, уже подвергнутыхъ дѣйствію крѣпкой сѣрной кислоты. Темный цвѣтъ дестиллатовъ послѣ взбалтыванія съ растворомъ ѣдкаго натра быстро исчезаетъ, рѣзкій запахъ пропадаетъ и скоро просвѣтленный очищенный продуктъ отдѣляется отъ мутнаго раствора щелочи. Послѣ тщательнаго отстаиванія щелочь спускается и керосинъ готовъ для продажи.

По наружному виду заводскіе щелочные отбросы представляютъ собой мутную молочную жидкость, имѣющую иногда кашицеобразную консистенцію. По Вышину[3]) ее можно разсматривать какъ растворъ или эмульсію главнымъ

[1]) Харичковъ. Докладъ Терск. отд. Русск. Техн. Общ. 6 іюня 1900 г.

[2]) Харичковъ. Оттискъ изъ I выпуска трудовъ Терск. отдѣл. Русск. Техн. Общ. за 1901 г.

[3]) Wischin, Op. cit., pg. 6.

образомъ натровыхъ мылъ нафтеновыхъ кислотъ, натровыхъ солей ароматическихъ сульфокислотъ и фенолообразныхъ веществъ и большихъ или меньшихъ количествъ ѣдкаго натра. Кромѣ того щелочные отбросы всегда еще содержатъ механически примѣшанные углеводороды исходнаго перегона.

Самой важной составной частью этихъ отбросовъ являются нафтеновыя кислоты. Для ихъ полученія заводскіе отбросы сгущаютъ выпариваніемъ, остатокъ растворяютъ при продолжительномъ нагрѣваніи (въ теченіи нѣсколькихъ сутокъ) въ тройномъ объемѣ дестиллированной воды и механически отдѣляютъ ихъ отъ всплывшаго наверхъ маслянистаго слоя нерастворившихся углеводородовъ. Полученный растворъ натровыхъ солей нафтеновыхъ кислотъ разлагаютъ сѣрной кислотой и выдѣлившіяся кислоты отдѣляютъ отстаиваніемъ. Неорганическія части отбросовъ при этомъ въ расчетъ не принимаются.

Нужно однако сказать, что выдѣленіе нафтеновыхъ кислотъ изъ отбросовъ заводами еще мало практикуется, вслѣдствіе недостаточнаго примѣненія этихъ кислотъ въ техникѣ. Частью даже органическую часть отбросовъ вполнѣ игнорируютъ, ограничиваясь одной только регенераціей ѣдкаго натра. Но и это выполнимо только для большихъ заводовъ и при томъ выгодно лишь при высокой цѣнѣ вырабатываемаго продукта.

Такимъ образомъ утилизацію щелочныхъ отбросовъ приходится считать пока еще вопросомъ открытымъ.

Глава III.

Нафтеновыя кислоты.

Нафтеновыя кислоты находятся въ готовомъ видѣ почти во всѣхъ фракціяхъ сырой нефти, больше всего однако въ сырыхъ заводскихъ погонахъ, дающихъ керосинъ и соларовое масло. Какъ уже выше сказано, онѣ при химической заводской очисткѣ попадаютъ въ т. н. щелочные отбросы, представляющіе по этому главный матеріалъ для ихъ полученія.

Литературныя данныя о нафтеновыхъ кислотахъ вообще.

Въ 1874 году Гелль и Медингѐръ[1]) при обработкѣ щелочныхъ отбросовъ изолировали изъ нихъ смѣсь содержащихъ кислородъ веществъ кислой реакціи, которымъ впослѣдствіи дали названіе петролейныхъ кислотъ. Кислоты эти, по изслѣдованіямъ авторовъ, не подходили ни подъ одну группу извѣстныхъ уже рядовъ, а составляли совершенно особенный видъ непредѣльныхъ кислотъ общей формулы $C_nH_{2n-2}O_2$, изомерныхъ съ олеиновымъ рядомъ. Отъ кислотъ послѣдняго ряда онѣ отличались главнымъ образомъ индифферентностью при сплавленіи съ ѣдкимъ каліемъ, какъ извѣстно легко расщепляющимъ кислоты олеиноваго ряда, и другимъ отношеніемъ къ брому, съ которымъ образовали продукты замѣщенія, а не присоединенія. Эти отличительныя свойства Гелль и Медингѐръ сначала пробовали объяснить инымъ, чѣмъ у кислотъ олеиноваго ряда строеніемъ углеводородной цѣпи въ новыхъ соединеніяхъ: они предполагали, что двойной связью связаны не сосѣдніе, а дальше отстоящіе

[1]) Berl. Berichte, 1874, pg. 1216.

другъ отъ друга углеродистые атомы; впослѣдствіе тѣ-же авторы разсматривали петролейныя кислоты какъ соединенія въ родѣ лакто-алкоголей, т. е. какъ имѣющія не карбоксильную, а лишь гидроксильную группу, обусловливающую ихъ слабыя кислотныя свойства.

Дальнѣйшія изслѣдованія надъ этими интересными соединеніями произведены Марковниковымъ и Оглоблинымъ[1]). Эти авторы произвели цѣлый рядъ элементарныхъ анализовъ отдѣльныхъ погоновъ нефти и нашли кислородныя соединенія во всѣхъ безъ исключенія фракціяхъ, при томъ тѣмъ больше, чѣмъ выше содержаніе углерода въ данномъ погонѣ. Изъ щелочныхъ отбросовъ они выдѣлили кислоты, аналогичныя соединеніямъ Гелля и Мединтера; этимъ кислотамъ они дали названіе нафтеновыхъ, тутъ же высказывая мнѣніе о происхожденіи ихъ отъ уже извѣстныхъ въ то время нафтеновъ.

Марковниковъ и Оглоблинъ всего изслѣдовали 3 нафтеновыя кислоты съ содержаніемъ C_{10}, C_{11}, C_{12} т. е. дека — ундека и додеканафтеновыя кислоты. Послѣднія были изолированы обычнымъ путемъ: превращеніемъ сырыхъ кислотъ въ метиловый зфиръ, фракціонировкой послѣдняго и разложеніемъ соотвѣтствующихъ фракцій простымъ омыленіемъ при дѣйствіи спиртового раствора ѣдкаго калія. На основаніи элементарныхъ анализовъ авторы опредѣлили для кислотъ общую формулу $C_nH_{2n-2}O_2$, изомерную съ олеиновымъ рядомъ, найденную уже Гелль и Мединтеромъ. Но вопреки мнѣнію этихъ авторовъ они признали присутствіе въ нафтеновыхъ кислотахъ по крайней мѣрѣ одной карбоксильной группы, на основаніи легкаго образованія сложныхъ эфировъ, солей и другихъ кислотныхъ производныхъ.

[1]) Ж. Р. Х. О. 15, pag. 346.

Асканъ[1]) нѣсколько позже изслѣдовавшій выдѣленныя изъ общей смѣси гепта и октонафтеновыя кислоты, съ достовѣрностью доказалъ въ нихъ присутствіе карбоксильной группы. Ему удалось путемъ редуцированія гептанафтенкарбоновой кислоты посредствомъ краснаго фосфора и іодистаго водорода при 200—210° С. въ запаянной трубкѣ получить уже хорошо изслѣдованный октонафтенъ. Этимъ и была доказана кислотная группа новыхъ соединеній и ихъ близкое родство съ нафтенами.

Въ то же время Залозицкій[2]), занимавшійся опредѣленіемъ формулы строенія деканафтеновой кислоты, не призналъ въ ней группы COOH; онъ считалъ нафтеновыя кислоты соединеніями сходными съ лактоалкоголями и придаетъ имъ соотвѣтствующую конституціонную формулу. Тѣмъ не менѣе выше приведенныя мнѣнія Марковникова и Аскана удержаны до настоящаго времени, такъ какъ вполнѣ доказать свое мнѣніе Залозицкій не могъ: авторъ какъ на это указываетъ Асканъ[3]) для полученія очищенной кислоты превращаетъ изслѣдуемый продуктъ въ этиловый эфиръ, пропуская черезъ смѣсь кислоты и спирта сухой хлористо-водородный газъ, т. е. примѣнялъ способъ, употребляемый именно для полученія сложныхъ эфировъ, а отнюдь не для добыванія спиртового эфира. Свое мнѣніе о спиртовой натурѣ нафтеновыхъ кислотъ Залозицкій основываетъ на единственномъ опытѣ полученія іодистаго производнаго (посредствомъ іода и краснаго фосфора), которое онъ принялъ за іодистый эфиръ; по Аскану же это производное съ равнымъ правомъ можно считать іодидомъ кислоты. Въ виду приведенныхъ соображеній мнѣніе Залозицкаго въ настоящее время должно считаться не имѣющимъ за себя достаточныхъ основаній.

1) Berl. Berichte 23 (1890), pag. 867. 24 (1891), pag. 2710.
2) Ibid. 24 (1891), pag. 1808.
3) Ibid. 24 (1891), pag. 2721.

Кромѣ названныхъ, изслѣдованіями нафтеновыхъ кислотъ занимались также слѣдующіе авторы: Кремеръ и Бетхеръ[1]), изолировавшіе пентадеканафтеновую кислоту, и Харичковъ[2]), работавшій главнымъ образомъ надъ общей смѣсью всѣхъ нафтеновыхъ кислотъ и надъ растворимостью ихъ солей.

Всѣ авторы безъ исключенія употребляли общій способъ изолированія отдѣльныхъ кислотъ, именно путемъ превращенія общей смѣси въ метиловый или этиловый эфиръ и фракціонировкой послѣдняго. Хотя по этому способу результаты получаются не вполнѣ точные, тѣмъ не менѣе другой способъ пока еще не найденъ.

Марковниковъ[3]) и Асканъ (также и другіе авторы) въ послѣднее время прежде превращенія кислотъ въ сложный эфиръ стали подвергать сырую смѣсь еще перегонкѣ подъ обыкновеннымъ давленіемъ, такъ какъ было найдено, что кажущееся разложеніе кислотъ при перегонкѣ подъ обыкновеннымъ давленіемъ всецѣло зависитъ отъ содержанія въ первыхъ порціяхъ перегона воды, дѣлающей эту часть мутной.

Конституція нафтеновыхъ кислотъ.

Конституція нафтеновыхъ кислотъ и въ настоящее время является еще спорною. На основаніи добытыхъ данныхъ мы принуждены ихъ расматривать пока какъ карбоновыя производныя нафтеновъ, приписывая имъ тоже строеніе углеродной цѣпи. Какъ уже выше сказано, въ настоящее время въ нафтенахъ съ достовѣрностью доказано 3 ядра:

1) гексагидрогенизированное бензольное,
2) пентаметиленовое,
3) гексаметиленовое.

---

[1]) Berl. Berichte 20 (1887), pg. 598.

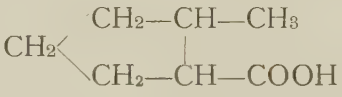
[2]) Ж. Р. Х. О. 29, pg. 691.

[3]) Ibid. 19 (1887,2), pg. 156.

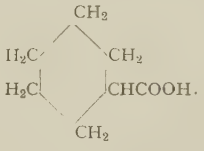
Слѣдовательно эти же самыя ядра мы принуждены искать и въ нафтеновыхъ кислотахъ.

Понятно, что существенное разъясненіе по этому вопросу могутъ лишь дать синтезы отдѣльныхъ кислотъ. Въ этомъ направленіи сдѣлано уже много изслѣдованій, такъ напр. полученіе Асканомъ[1]) и Марковниковымъ[2]) гексагидрозированной бензойной кислоты (обработкой бензойной кислоты въ щелочномъ растворѣ натріевой амальгамой при нагрѣваніи и пропусканіи углекислаго газа) доказало нетождественность ея съ изомерной гептанафтеновой или, по номенклатурѣ Аскана, гексанафтенкарбоновой кислотой, имѣющей ту же формулу $C_6 H_{11} COOH$. — Такъ какъ въ то время нафтены считались исключительно гексагидрогенизированными бензолами, то вслѣдствіе факта нетождественности гексанафтенкарбоновой и гексагидробензойной кислоты, въ ядрѣ нафтеновъ пришлось допустить и другую изомерную группировку, впослѣдствіи дѣйствительно признанную, именно въ видѣ пентаметиленоваго строенія.

Такимъ образомъ гексанафтенкарбоновую кислоту по Марковникову можно разсматривать какъ о—метил—пентаметиленкарбоновую кислоту[3]) съ формулой

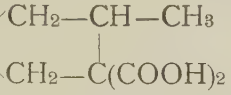


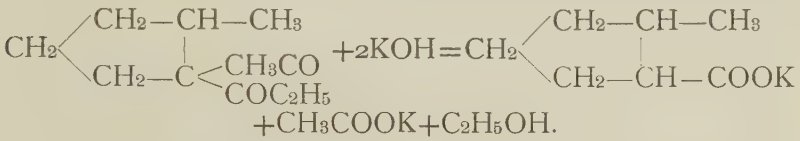
въ отличіе отъ гексагидробензойной кислоты, имѣющей формулу:



Физическимъ изомеромъ гексанафтенкарбоновой кислоты Аскана является метило—пентаметиленкарбоновая кислота

[1]) Berl. Berichte 1891, pg. 1864, 2617; 1892 pg. 886.
[2]) Ibid. 1892, pg. 370.
[3]) Ж. Р Х. О. 1899., pg. 241.

Перкина и Кольмана[1]), полученная синтетически двумя способами: 1) сплавленіемъ метил—пентаметилен—дикарбоновой кислоты  и 2) разложеніемъ посредствомъ спиртоваго раствора ѣдкаго калія сложнаго эфира метилацетил-пентаметиленкарбоновой кислоты по уравненію:



Возможно конечно, что подобные изомеры находятся и въ готовомъ состояніи въ общей смѣси нафтеновыхъ кислотъ, (для деканафтеновой кислоты въ нефти Марковниковымъ найдены и изолированы, напр. уже 3 изомера), что конечно весьма затрудняетъ, какъ полученіе отдѣльныхъ кислотъ въ чистомъ видѣ, такъ и самое изслѣдованіе ихъ. Надо полагать, что пока не будетъ найденъ лучшій способъ раздѣленія кислотъ, чѣмъ превращеніе ихъ въ сложные эфиры и фракціонировка послѣднихъ, мы долго еще будемъ встрѣчать много противорѣчій въ изслѣдованіяхъ отдѣльныхъ авторовъ, противорѣчій, уже въ настоящее время весьма усложняющихъ изученіе литературы нафтеновыхъ кислотъ.

Химическія производныя нафтеновыхъ кислотъ.

Между производными нафтеновыхъ кислотъ на первомъ мѣстѣ стоятъ ихъ соли.

Уже Гелль и Медингѐръ[2]) указали на некристаллическое строеніе послѣднихъ и на растворимость свинцовыхъ солей въ эфирѣ, характеризующую кислоты, какъ принадлежащія къ непредѣльному ряду.

Для элементарнаго анализа принято было употреблять серебряныя соли нефтеновыхъ кислотъ, получающіяся въ

1) Berl. Berichte 21., pg. 739.
2) Berl. Berichte — 1874, pag. 1216.

видѣ творожистаго осадка при прибавленіи раствора азотнокислаго серебра къ нейтрализованному амміакомъ раствору нафтеновой кислоты. Въ послѣднее время Харичковымъ[1]). изслѣдовавшимъ свойства солей всей смѣси кислотъ, для этой цѣли предложена кальціевая соль, показывающая неясные признаки кристалличности и послѣ сушки легко превратимая въ порошокъ.

Что касается свойствъ остальныхъ солей, то смотря по способу обработки нѣкоторыя изъ нихъ (напр.: баріевыя соли гепта — и октонафтеновыхъ кислотъ) могутъ быть получены или въ аморфномъ или не ясно кристаллическомъ видѣ[2]); въ общемъ же всѣ соли обыкновенно показываютъ консистенцію мази или пластыря, что весьма затрудняетъ полученіе ихъ въ чистомъ видѣ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ послѣднее было бы даже совершенно невозможно, если бы не удалось извлечь ихъ углеводородостыми растворителями. Выпариваніемъ послѣднихъ и получаются эти соли въ чистомъ видѣ.

Харичковъ[3]) подробно изслѣдовавшій отношеніе нафтеновыхъ солей къ двумъ растворителямъ — водѣ и нафтянымъ углеводородамъ —, раздѣляетъ всѣ соли нафтеновыхъ кислотъ на слѣдующія 3 группы:

1) соли растворимыя въ водѣ, мало или вовсе нерастворимыя въ углеводородахъ: соли калія, натрія, всѣхъ щелочей и серебра; послѣднюю можно было бы и выдѣлить въ особую группу, какъ не растворимую въ водѣ и нерастворимую въ углеводородахъ[4]);

2) соли мало растворимыя въ водѣ и не растворимыя въ углеводородахъ: соли щелочныхъ земель;

---

[1]) Ж. Р. Х. О. 29, pag. 691.

[2]) Askan. Berl. Berichte 23, pag. 867; 24, pag. 2410.

[3]) Ж. Р. Х. О. 29, pag. 691.

[4]) По нашему мнѣнію серебряныя соли слѣдовало бы скорѣе отнести ко II группѣ.

3) соли мало или вовсе не растворимыя въ водѣ, но растворимыя въ углеводородахъ: соли тяжелыхъ металловъ и алюминія.

Между солями 3-ей группы особенный интересъ имѣетъ мѣдная соль, такъ какъ она по Харичкову[1]) можетъ быть примѣнена для качественнаго анализа нафтеновыхъ кислотъ. Для этого къ раствору натровыхъ солей послѣднихъ прибавляютъ растворъ мѣднаго купороса и полученную мѣдную соль нафтеновыхъ кислотъ извлекаютъ взбалтываніемъ съ бензиномъ. При этомъ замѣчается рѣзкое измѣненіе цвѣта: темно-синій цвѣтъ мѣдной соли нафтеновой кислоты изчезаетъ и бензинъ окрашивается въ интенсивно-зеленый цвѣтъ. Такое измѣненіе цвѣта, по Харичкову, зависитъ оттого, что въ бензинѣ растворяется безводная соль, связывающая частицы бензина на подобіе кристаллизаціонной воды.

Изъ остальныхъ химическихъ производныхъ важны еще сложные эфиры, легко получающіеся, какъ уже неоднократно замѣчено, пропусканіемъ сухаго хлористоводороднаго газа въ спиртовой растворъ нафтеновой кислоты. Кромѣ этого Асканъ[2]) примѣнялъ еще старый способъ съ сѣрной кислотой, по которому получалъ вполнѣ удовлетворительные результаты.

Амиды, хлорангидриды, нитрилы изъ нафтеновыхъ кислотъ легко получаются обычными способами и потому мы говорить объ этомъ отдѣльно не будемъ.

Въ заключеніе химическаго очерка о нафтеновыхъ кислотахъ приведемъ еще въ видѣ таблицы химическій составъ и главнѣйшія химическія свойства извѣстныхъ и болѣе или менѣе подробно изслѣдованныхъ нафтеновыхъ кислотъ и ихъ солей, выдѣленныхъ изъ нефти и ея продуктовъ[3]).

[1]) Loco cit.

[2]) Berliner Berichte, 23, pag. 867.

[3]) Такая таблица приведена уже въ трудѣ И. Д. Купциса, но, къ сожалѣнію, въ нее вкрались нѣкоторыя ошибки и опечатки.

Свойства нафтеновыхъ кислотъ,

Кислоты.	Формула.	Консистенція.	Авторъ.	Уд. в. кислоты.
I. Гексанафтенкарбоновая или Гептанафтеновая	$C_8H_{11}COOH$ или $C_7H_{12}O_2$	Жидкость	Асканъ [1]	0,95025 при 18,4° С.
			Марковниковъ [2]	0,9712 при 0,° С.
II. Гептанафтенкарбоновая или Октонафтеновая	$C_7H_{13}COOH$ или $C_8H_{14}O_2$	Жидкость	Асканъ [3]	0,9982 при 0° С.
			Марковниковъ [4]	1,0020 при 0° С.
III. Октонафтенкарбоновая или Нононафтеновая	$C_8H_{15}COOH$ или $C_9H_{16}O_2$	Жидкость	Асканъ [5]	0,9893 при 0° С.
			Марковниковъ [6]	0,9902 при 0° С.
IV. Нононафтенкарбоновая или Деканафтеновая	$C_9H_{17}COOH$ или $C_{10}H_{18}O_2$	Жидкость	Марковниковъ [7] [8] 1 2 3	—
V. Деканафтенкарбоновая или Ундеканафтеновая	$C_{10}H_{19}COOH$ или $C_{11}H_{20}O_2$	Жидкость	Марковниковъ [9]	—
			Гелль и Мединджеръ [10]	0,982 при 0° С.
VI. Ундеканафтенкарбоновая или Додеканафтеновая	$C_{11}H_{21}COOH$ или $C_{12}H_{22}O_2$	Жидкость	Марковниковъ [11]	—
			Залозицкій [12]	—
VII. Додеканафтенкарбоновая или Тридеканафтеновая	$C_{12}H_{23}COOH$ или $C_{13}H_{24}O_2$	Жидкость	Харичковъ [13]	—
VIII. Тридеканафтенкарбоновая или Тетрадеканафтеновая	$C_{13}H_{25}COOH$ или $C_{14}H_{26}O_2$	—	—	—
IX. Тетрадеканафтенкарбоновая или Пентадеканафтеновая	$C_{14}H_{27}COOH$ или $C_{15}H_{28}O_2$	Жидкость	Кремеръ и Бетхеръ [14]	0,951 при 15° С.

1) Berl. Berichte 23, pag. 867.
2) Ж. Р. Х. О. 1899, pag. 241.
3) Berl. Berichte 24, pag. 2710.
4) Ж. Р. Х. О. 19, 156; 25, pag. 631.
5) Berl. Berichte 24, pag. 2723.
6) Ж. Р. Х. О. 27 (2), pag. 4.
7) Ж. Р. Х. О. 27 (2), pag. 4.

изолированныхъ изъ нефти.

t^0 кипѣнія кислоты.	t^0 кипѣнія метиловаго эфира.	t^0 плавленія амида.	Кальціевая соль.	Натровая соль.	Примѣчанія.
215—217^0 C.	165,5-167,5^{0}C	123,5^0 C.	Изъ холодн. раств. — крист. изъ гор. аморф.	Неясно кристаллическ.	= *o.* метилпентаметиленкарбоновая кислота (по Марковникову).
215—216^{0}C.	164—165^{0}C.	120-123,5^{0}C..	—	—	
237—239^0 C.	190—192^0 C.	133^0 C.	При 140^{0}C.= длин. иглы	При 100^0 C. иглы	
237—238^{0}C.	189—190^0 C.	128—129^0 C.	Въ эксикаторѣ длинныя иглы	Бѣлый порошокъ.	= т. н. α октонафтеновая кислота
251—253^0 C.	211—213^0 C.	128—129^0 C.	—	—	
251^0 C.	205—206^0 C.	126—127^0 C.	—	не кристаллическая густая масса	
256—257^0 C. 257—258^0 C. 265^0 C.	отъ 208—216^{0}C. 225—228^0 C.	121—123^0 C. 101—105^0 C.	—	—	
—	225—230^0 C.	126—129^0 C.	—	—	
258—261^0 C. безъ поправки	—	—	—	Консистенціи меда	= т. и. Петролейная кислота
265—285^0 C.	226—229^0 C.	—	—	—	
270—280^0 C.	—	—	—	—	
225—230^0 C. при 100 mm !!	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	
300—310^0 C.	280—290^0 C.	—	—	—	

8) Ж. Р. Х.. О, 19 pag. 156.
9) Ж. Р. Х. О. 19, pag. 156.
10) Berl. Berichte 1874, pag. 1216.
11) Ж. Р. Х. О. 15, pag. 345.
12) Berl. Berichte 24, pag. 1808.
13) Ж. Р. Х. О. 29, pag. 691.
14) Berl. Berichte 20, pag. 598.

Глава IV.

Примѣненіе нафтеновыхъ кислотъ въ техникѣ.

Уже первые изслѣдователи нафтеновыхъ кислотъ обратили вниманіе техниковъ на этотъ сырой матеріалъ, ожидающій надлежащей эксплоатаціи. Такъ Марковниковъ[1]) уже въ 1883 году предложилъ сырыя кислоты взамѣнъ жидкихъ жировъ при мыловареніи. Съ тѣхъ поръ для утилизаціи нафтеновыхъ кислотъ сдѣлано масса предложеній, изъ которыхъ самыя главныя разобраны ниже. Здѣсь же укажемъ еще на одну причину, побуждающую какъ можно скорѣе найти примѣненіе для отбросовъ, именно на опасность загрязненія воды рѣкъ и другихъ источниковъ, доставляющихъ питьевую воду, нефтяными кислотами изъ щелочныхъ отбросовъ, загрязненія, могущаго являться причиною вымиранія рыбъ.

Проф. Хлопинъ совмѣстно съ студ. Никитинымъ[2]) доказали вредъ нефти и нефтяныхъ продуктовъ для рыбъ и замѣтили, что неядовитый для рыбъ керосинъ дѣлается ядовитымъ, если его налить на поверхность воды, т. е. при такихъ условіяхъ, когда онъ въ состояніи частью окислиться съ образованіемъ кислородъ содержащихъ продуктовъ. Дальше Проф. Хлопинъ въ 1898 г. при извлеченіи мазута 1% растворомъ ѣдкаго натра получалъ громадную окисляемость 826,5 мгр. на 1 литръ воды, что сдѣлало весьма вѣроятнымъ предположеніе, что растворимыя ядовитыя вещества нефти имѣютъ кислотный характеръ. Что данное предположеніе было справедливо, доказали дальнѣйшія изслѣдованія надъ ядовитостью нефтяныхъ продуктовъ относительно рыбъ въ его же лабораторіи И. Д. Купциса, который работалъ со щелочной вытяжкой нефтяныхъ продуктовъ; этотъ авторъ

[1]) Ж. Р. Х. О. 15, pag. 346.

[2]) Проф. Хлопинъ и студ. Никитинъ. Вліяніе нефтяныхъ продуктовъ на рыбное населеніе рѣкъ. С.-Петербургъ 1899. Оттискъ врача 1898 № 51.

пришелъ къ заключенію, что ядовитыя для рыбъ вещества нефти заключаются помимо предѣльныхъ углеводородовъ состава C_5H_{12}—C_8H_{18} и небольшаго количества летучихъ кислотъ и феноловъ, главнымъ образомъ въ нафтеновыхъ кислотахъ, представляющихъ главный по силѣ рыбный ядъ нефти. Цѣлымъ рядомъ опытовъ о вліяніи различныхъ солей на растворимость ядовитыхъ веществъ нефти и ея продуктовъ упоминаемый авторъ подтвердилъ указанный проф. Г. В. Хлопинымъ фактъ большей растворимости нефти въ рѣчной водѣ сравнительно съ водой морской[1]) и то, что обыкновенная рѣчная вода является хорошимъ растворителемъ и этимъ самымъ еще разъ указалъ на всю опасность для рыбнаго населенія перевозки сырыхъ нефтяныхъ продуктовъ въ простыхъ деревянныхъ баржахъ, трюмная вода которыхъ постоянно извлекаетъ кислоты изъ перевозимыхъ нефтяныхъ продуктовъ. Во сколько же разъ большая опасность является отъ спуска концентрированныхъ щелочныхъ отбросовъ въ воду, какъ это имѣетъ мѣсто въ настоящее время.

Изъ всѣхъ предложенныхъ различными авторами проектовъ утилизаціи нафтеновыхъ кислотъ мы разсмотримъ лишь самые главные; изъ нихъ насъ больше всего интересуютъ наблюденія надъ дезинфицирующими свойствами нафтеновыхъ кислотъ.

Уже въ 1886 г. Земмлеръ[2]) указывалъ на то, что „нефтяное мыло“, подъ которымъ онъ подразумѣвалъ „смѣсь кислой эмульсіи съ нефтью“ уничтожаетъ зародыши насѣкомыхъ. Подобная же смѣсь приготовленная изъ эмульсіи нефти, простаго мыла и растительныхъ экстрактовъ, въ Германіи долгое время употреблялось для этой же цѣли.

---

[1]) Купцисъ. Op. cit., стр. 89.

[2]) По докладу Харичкова печатанному въ 1901 г. объ утилизаціи отбросовъ обрабатывающей нефтяной промышленности.

Въ 1898 г. Кунце[1]) впервые предложилъ нефтяное мыло т. е. натровое мыло нафтеновыхъ кислотъ, какъ антипаразитное средство.

Въ слѣдующемъ году Гансъ въ Тріэстѣ, раньше рекомендовавшій нафтеновое мыло для уничтоженія древесныхъ паразитовъ, но не сдѣлавшій лабораторныхъ опытовъ, какъ это сдѣлалъ впослѣдствіи Харичковъ, предложилъ вмѣсто мыла пользоваться свободными нафтеновыми кислотами или ихъ сложными эфирами. Послѣднее, по Харичкову, не цѣлесообразно, такъ какъ по его мнѣнію преимущество эфировъ надъ чистыми кислотами и ихъ солями, едва ли значительно, при несравненно болѣе высокой цѣнѣ предлагаемыхъ соединеній.

Харичковъ[2]) самъ изслѣдовалъ дѣйствіе чистыхъ кислотъ, а также и нѣкоторыхъ изъ ихъ солей на древесные паразиты — Bac. amylobacter, Aspergillus niger и Polyporis; онъ нашелъ, что 1% концентрація нафтеновыхъ солей resp. эмульсій самыхъ кислотъ уже убиваетъ эти паразиты. Только натровыя соли, по его мнѣнію, оказываются безсильными въ этой борьбѣ. Нужно однако замѣтить, что какъ разъ эти самыя соли были рекомандованы прежними авторами для защиты деревьевъ отъ паразитовъ. — На основаніи своихъ опытовъ Харичковъ предлагаетъ примѣненіе нафтеновыхъ кислотъ и въ частности ихъ мѣдной соли, растворенной въ тяжеломъ бензинѣ для пропитыванія желѣзнодорожныхъ шпалъ, съ цѣлью защиты отъ древесныхъ паразитовъ. Этимъ самымъ утилизировалось бы два малоцѣнныхъ продукта — углеводороды бензинныхъ фракцій, какъ уже выше сказано, въ бакинскихъ заводахъ дальше не обрабатываемые, и щелочные отбросы, въ частности выдѣленныя изъ нихъ нафтеновыя кислоты.

---

[1]) По реферату Харичкова 1901 г.

[2]) Харичковъ. О примѣненіи нефтяныхъ продуктовъ для пропитыванія желѣзнодорожынхъ шпалъ.

Всѣ эти предложенія касаются эксплоатаціи только сырыхъ нафтеновыхъ кислотъ, какими онѣ получаются послѣ перваго выдѣленія изъ щелочныхъ отбросовъ, безъ дальнѣйшей очистки. Извѣстно, что кислоты въ этомъ видѣ содержатъ еще различныя примѣси, какъ-то: сульфокислоты, летучія кислоты, слѣды феноловъ и. т. д. Вслѣдствіе этого является вопросъ, не должно ли часть замѣченныхъ антисептическихъ свойствъ приписать и этимъ постороннымъ примѣсямъ.

Въ силу этого соображенія въ 1900 г. въ Гигіеническомъ институтѣ Юрьевскаго университета И. Д. Купцисомъ[1]) были начаты опыты надъ вліяніемъ чистыхъ нафтеновыхъ кислотъ на патогенныя бактеріи. Результаты этихъ изслѣдованій показали, что и чистыя нафтеновыя кислоты обладаютъ положительными дезинфицирующими свойствами, убивая холерные вибріоны въ концентраціи 1 : 2000 менѣе, чѣмъ въ 5 минутъ; въ тотъ же короткій срокъ дѣйствуютъ и на Staphylococcus pyogenes alb. et flav въ концентраціи 1 : 200; а въ сильной эмульсіи (1 : 10) убиваютъ даже бациллы (со спорами) сибирской язвы. Подобные результаты сдѣлали весьма желательнымъ дальнѣйшее изслѣдованіе дезинфицирующихъ свойствъ нафтеновыхъ кислотъ. Кромѣ того интересно было узнать, всѣмъ ли кислотамъ гомологическаго ряда принадлежитъ одинаковое дезинфицирующее дѣйствіе; затѣмъ важно было констатировать и отношеніе растворимыхъ въ водѣ солей нафтеновыхъ кислотъ, въ частности натровыхъ, къ патогеннымъ бактеріямъ, такъ какъ сами кислоты вслѣдствіе неудобнаго эмульсированія съ водой на практикѣ плохо примѣнимы.

Изученіе этихъ вопросовъ и составляетъ задачу настоящей работы, имѣющей слѣдовательно цѣлью:

---

1) Купцисъ. Op. cit., pag. 115, 116, 117, 118.

1) выдѣлить нафтеновыя кислоты въ чистомъ видѣ и раздѣлить ихъ на отдѣльные гомологи resp. фракціи;

2) повторить и расширить опыты надъ дезинфицирующими свойствами **общей смѣси** очищенныхъ кислотъ, начатыхъ И. Д. Купцисомъ;

3) изслѣдовать **отдѣльныя фракціи** кислотъ и ихъ натровыя соли относительно антисептическаго дѣйствія, и

4) произвести также опыты относительно дѣйствія **отдѣльныхъ фракцій** кислотъ на теплокровныхъ животныхъ въ виду возможности введенія нафтеновыхъ кислотъ или ихъ производныхъ въ медицинскую практику.

Что касается другихъ предложеній для утилизаціи нафтеновыхъ кислотъ, то слѣдуетъ указать на предложеніе употреблять ихъ въ мыловареніи и въ видѣ сиккативовъ.

Отмѣтимъ, что кромѣ того нафтеновыя кислоты, какъ и органическія части кислыхъ отбросовъ были предложены для приготовленія красящихъ веществъ. Подробности этого предложенія описаны въ статьѣ проф. Лидова, напечатанной въ Ж. Р. Х. О. 1898, pag. 152.

Какъ суррогатъ олеиновой кислоты, нафтеновыя кислоты были предложены уже Марковниковымъ и Оглобли-нымъ[1]). Впослѣдствіи это предложеніе снова было сдѣлано различными авторами, которые всѣ указываютъ на легкое образованіе нафтеноваго мыла и высокую способность послѣдняго пѣниться. Тѣмъ не менѣе такое примѣненіе не можетъ считаться раціональнымъ, такъ какъ нафтеновыя кислоты образуютъ только мягкія мыла, которыя по этому могутъ находить сбытъ лишь какъ примѣсь къ обыкновенному мылу, и кромѣ того обладаютъ довольно непріятнымъ запахомъ. Послѣднее свойство по Вышину[2]) зависитъ лишь

[1]) Ж. Р. Х. О. 15, 346.

[2]) Wischin. Die Naphtene. 1901, pag. 8.

отъ примѣшанныхъ къ кислотамъ нѣкоторыхъ особыхъ веществъ, которыя при соотвѣтствующей очисткѣ или химической переработкѣ могутъ, быть можетъ, потерять свой непріятный запахъ. Это предположеніе однако ни чѣмъ не обосновано и во всякомъ случаѣ еще ждетъ подтвержденія.

Несмотря на всѣ вышеприведенныя недостатки, на практикѣ нѣкоторыми заводами уже сдѣланы попытки ввести нафтеновыя кислоты вмѣстѣ съ натуральными жирами въ составъ мыла. Такъ фирма А. М. Жуковъ въ С.-Петербургѣ на интернаціональной выставкѣ въ Парижѣ въ 1900 году выставляла образцы нафтеновыхъ мылъ, содержащихъ отъ 20—30% нафтеновыхъ кислотъ [1]).

Подобное мыло со соотвѣтствующимъ торговымъ названіемъ конечно, можетъ свободно обращаться въ продажѣ. Если же выпускаются нафтеновыя мыла безъ всякаго обозначенія, то это должно считаться фальсификаціей и не можетъ быть допустимо.

Къ счастію подобная примѣсь къ мыламъ по Харичкову, легко узнается обработкой мыльнаго раствора мѣднымъ купоросомъ и послѣдующимъ взбалтываніемъ съ бензиномъ; бензинъ при этомъ окрашивается въ ярко-зеленый цвѣтъ отъ растворившейся безводной мѣдной соли нафтеновыхъ кислотъ. Количественныя опредѣленія находящихся въ нафтеновомъ мылѣ нафтеновыхъ кислотъ, сколько намъ извѣстно, пока еще не сдѣланы.

Кромѣ мыла Харичковъ [2]) предлагалъ еще употреблять нафтеновыя кислоты для составленія т. н. сиккативовъ, т. е. скоро высыхающихъ масляныхъ красокъ. По изслѣдованіямъ

[1]) Exposition internationale universelle de Paris 1900. A. M. Schukoff St. Petersburg.

[2]) Харичковъ. Объ утилизаціи отбросовъ обрабатывающей нефтяной промышленности. Докладъ, 6 Іюня 1900.

автора полученіе растворимаго въ маслахъ хорошаго сиккатива изъ нафтеновыхъ кислотъ достигается продолжительной варкой (до 43 часовъ) смѣси марганцевыхъ и свинцовыхъ солей нафтеновыхъ кислотъ съ льнянымъ масломъ.

Этимъ мы и закончимъ краткій литературный очеркъ работы и перейдемъ къ изложенію собственныхъ изслѣдованій.

II. Экспериментальная часть.

Какъ уже выше сказано, цѣлью нашей работы являлось изслѣдованіе дезинфицирующихъ свойствъ отдѣльныхъ фракцій чистыхъ нафтеновыхъ кислотъ. Бактеріологическое изслѣдованіе по этому будетъ главнымъ отдѣломъ, а химическая часть ограничится лишь описаніемъ методики выдѣленія чистыхъ нафтеновыхъ кислотъ изъ щелочныхъ отбросовъ, и раздѣленія общей смѣси на отдѣльныя фракціи. Кромѣ того въ ней описано также приготовленіе натровыхъ солей и сообщено нѣкоторыя свѣдѣнія о нафтеновомъ мылѣ.

Глава I.

Химическая часть.

Выдѣленіе нафтеновыхъ кислотъ изъ щелочныхъ отбросовъ, ихъ фракціонировка и дальнѣйшая очистка.

Для цѣлей нашей работы мы пользовались щелочными, уже сгущенными отбросами керосинныхъ фракцій бакинской нефти, полученныхъ черезъ посредство торговаго дома А. М. Жуковъ въ С. Петербургѣ. Отбросы эти имѣли видъ густой темной массы, на поверхности которой при стояніи выдѣлялся слой желтаго масла, судя по удѣльному вѣсу, соларовaго.

Для первой очистки густые отбросы разведены 4-хъ кратнымъ объемомъ дестилированной воды, и въ теченіе

нѣсколькихъ сутокъ нагрѣвались на паровой банѣ до полнаго растворенія нафтеноваго мыла. Всплывшіе на поверхность нерастворившіеся углеводороды, судя по удѣльному вѣсу соларовое масло, были удалены механически посредствомъ раздѣлительной воронки, а прозрачный, темнокрасный растворъ натровыхъ солей нафтеновыхъ кислотъ, послѣ фильтраціи, разлагался разведенной сѣрной кислотой, которая прибавлялась мало по малу (при постоянномъ взбалтываніи жидкости), до ясно кислой реакціи. Нафтеновыя кислоты послѣ такой обработки выдѣляются въ видѣ густого масла съ керосиннымъ запахомъ, плавающаго поверхъ воднаго раствора сѣрнокислаго натра. Отъ послѣдняго кислоты были отдѣлены посредствомъ раздѣлительной воронки, многократно промывались горячей водой, пока послѣдняя не показывала болѣе реакціи на сѣрную кислоту, послѣ чего, въ теченіе нѣсколькихъ часовъ кислоты нагрѣвались на водяной банѣ для просвѣтленія, т. е. удаленія воды.

Первыя нѣсколько мутныя промывныя воды вмѣстѣ съ растворомъ сѣрнокислаго натра, содержащія въ растворѣ нѣкоторое количество нафтеновыхъ кислотъ, взбалтывались съ эфиромъ, послѣ отгонки котораго полученныя кислоты присоединялись къ общей массѣ.

Профильтрованныя сырыя (т. е. еще не очищенныя) кислоты имѣютъ видъ густой, темнокрасной, прозрачной жидкости, удѣльнаго вѣса 0,9731. при 15° С. Запахъ ихъ керосинный, непріятный. При нагрѣваніи кислоты разжижаются, выдѣляя при этомъ пары, сильно раздражающіе дыхательные пути и вызывающіе кашель.

100 граммъ сырыхъ кислотъ для нейтрализаціи потребовали 16,15 граммъ сухаго ѣдкаго натра, и съ этимъ количествомъ щелочи легко давали прозрачный растворъ. Всего изъ 25 килограммъ отбросовъ (полученныхъ нами уже въ сгущенномъ видѣ), добыто 9½ килограммъ сырыхъ кислотъ, т. е. около 38%; соларовaго же масла въ отбросахъ оказалось около 10%.

Очистка сырыхъ кислотъ.

Согласно литературнымъ указаніямъ очистка сырыхъ кислотъ главнымъ образомъ сводилась къ превращенію ихъ въ сложный метиловый эфиръ и къ послѣдующему омыленію послѣдняго. До превращенія въ эфиръ смѣсь кислотъ предварительно очищалась повторнымъ растворенiемъ въ ѣдкомъ и углекисломъ натрѣ (въ первомъ для удаленія керосинныхъ углеводородовъ и во второмъ для освобожденія отъ фенолообразныхъ веществъ, могущихъ въ ней находиться); затѣмъ обработанная такимъ образомъ смѣсь кислотъ, подвергалась перегонкѣ подъ обыкновеннымъ давленіемъ. Такъ какъ такая перегонка, вслѣдствіе кажущагося разложенія первыхъ частей (до 200° С.) нѣкоторыми авторами еще и до настоящаго времени не допускается, то мы должны здѣсь обратить вниманіе на то обстоятельство, что и Марковниковъ, выразившій сначала то же опасеніе[1]), впослѣдствіе самъ опровергъ его[2]) и что большинство авторовъ, занимавшихся изолированіемъ отдѣльныхъ нафтеновыхъ кислотъ, какъ то: Асканъ, Марковниковъ, Кремеръ и Бетхеръ и др. прежде превращенія въ сложный эфиръ, предварительно перегоняли эти кислоты подъ обыкновеннымъ давленіемъ. Такъ, напримѣръ, Кремеръ и Бетхеръ[3]), изслѣдовавшіе двѣ модификаціи пентадеканафтеновой кислоты (кипящую при 300—310° С.), полученныя — одна перегонкою подъ обыкновеннымъ давленіемъ, другая при 140 mm ртути доказали полную тождественность обоихъ продуктовъ.

Наши кислоты были перегнаны въ стеклянной колбѣ съ дефлегматоромъ Линнеманна съ двумя шарами длинною въ 30 cm. Изъ общей массы нафтеновыхъ кислотъ послѣ нѣсколькихъ перегонокъ, были выдѣлены слѣдующія фракціи:

[1]) Ж. Р. Х. О. Т. 15, pag. 237.
[2]) Ж. Р. Х. О. Т. 19, (1887) (2), pag. 156.
[3]) Berliner Berichte 20 (1887), pag. 598.

1) часть, кипящая ниже 200° С; мутная отъ содержанія воды, съ сильнымъ запахомъ меркаптана, должно быть вслѣдствіе перешедшихъ сульфокислотъ; такъ какъ она не содержитъ извѣстныхъ нафтеновыхъ кислотъ, то дальше и не обрабатывалась.

2) фракція 200—270° С. удѣльнаго вѣса 0,9545 по литературнымъ даннымъ содержитъ хорошо изученныя кислоты съ содержаніемъ въ частицѣ C_7—C_{11}. т. е. гепта, окто, нона, дека и ундеканафтеновыя кислоты, и ихъ изомеры. На 100 частей кислотъ требуется для нейтрализаціи 20,53 частей сухаго ѣдкаго натра.

3) фракція 270—310° С. удѣльнаго вѣса 0,9653, на 100 частей кислотъ требуется для нейтрализаціи: 16,95 частей сухаго ѣдкаго натра. Содержитъ мало изслѣдованныя кислоты: додека, тридека, (тетрадека), пентадеканафтеновыя кислоты и ихъ изомеры.

Всѣ эти фракціи получались совершенно прозрачными, безцвѣтными, безъ всякихъ признаковъ разложенія, за исключеніемъ фракціи 200° С., мутной, вслѣдствіе содержанія воды.

Естественными отбросами этой перегонки являлись части послѣ отгонки отдѣльныхъ фракцій; они также оставлены для бактеріологическаго изслѣдованія, подъ названіемъ неочищенныхъ нафтеновыхъ кислотъ (acida naphtenica cruda). Если первоначальную смѣсь сырыхъ (не перегнанныхъ) кислотъ назвать „неочищенныя кислоты № I“ (acida cruda № I), то „неочищенныя кислоты № II“ (acida cruda № II) будутъ означать остатокъ послѣ отгонки кислотъ, кипящихъ до 270° С., а „неочищенныя кислоты № III“ (Acida cruda № III) остатокъ послѣ отгонки кислотъ, кипящихъ до 310° С.

Acida cruda № II, (кипящія выше 270° С) имѣютъ удѣльный вѣсъ 0,9807 (при 15° С), густую, сиропообразную консистенцію и требовали для нейтрализаціи на 100 частей 14,62 частей сухаго ѣдкаго натра; онѣ прозрачны, чернобураго цвѣта. Acida cruda № III (кипящія выше 310° С), имѣютъ удѣльный вѣсъ

0,9811 (при 15° С), дегтеобразную консистенцію, 100 вѣсовыхъ частей ихъ для нейтрализаціи требовали 6,856 частей сухаго ѣдкаго натра; онѣ чернаго цвѣта, въ ѣдкомъ натрѣ не вполнѣ растворимы, образуютъ остатокъ смолистообразнаго вещества.

Полученныя фракціи кислотъ 200—270° С. и 270—310° С. для дальнѣйшей очистки превращенымъ ветиловый эфиръ. При этомъ мы пользовались старымъ способомъ этерификаціи: при помощи сѣрной кислоты, вновь рекомендуемымъ Асканомъ, какъ наиболѣе простой и цѣлеобразный. По этому способу 1 часть кислотъ растворялась въ 1½ частяхъ метиловаго спирта и къ полученной смѣси мало по малу прибавлялось ½ части крѣпкой сѣрной кислоты. Безцвѣтный сначала растворъ бурѣлъ и сильно нагрѣвался, когда къ нему было прибавлено половинное количество сѣрной кислоты, а затѣмъ началъ выдѣляться уже готовый сложный эфиръ. Прибавляя затѣмъ осторожно остальную часть сѣрной кислоты, мы оставляли смѣсь стоять до полнаго охлажденія, послѣ чего сложный эфиръ выдѣлялся прибавленіемъ избытка дестилированной воды. Выходъ равнялся приблизительно вѣсу взятой кислоты. Дальнѣйшая очистка полученнаго эфира состояла въ сильномъ взбалтываніи его съ 5% растворомъ ѣдкаго натра (для удаленія кислоты, не вошедшей въ реакцію), отстаиваніи въ раздѣлительной воронкѣ, въ многократномъ промываніи водой; получаемый такимъ образомъ сложный эфиръ высушивался прибавленіемъ хлористаго кальція. Такимъ образомъ получались совершенно прозрачные, желтоватаго цвѣта эфиры, пріятнаго фруктоваго запаха, долго сохраняющагося въ платьѣ, а въ разведенномъ состояніи, напоминающаго деревянное масло. Сложные эфиры уже послѣ первой перегонки получались совершенно безцвѣтными; но такъ какъ выше 240—250° С., замѣчалось частичное разложеніе ихъ съ обугливаніемъ остающейся въ колбѣ части, то могли быть перегнаны лишь эфиры кипящіе до 240° С., что соотвѣтствуетъ кислотамъ съ точкой кипѣнія 200—270° С. Мети-

ловый эфиръ фракціи кислотъ 270—310° С., былъ прямо подвергнутъ омыленію посредствомъ спиртоваго раствора ѣдкаго калія и полученная каліевая соль чистыхъ кислотъ разложена разведенной сѣрной кислотой. Чистыя кислоты извлекались затѣмъ эфиромъ, послѣ отгонки котораго и получались сами кислоты.

Суммируя теперь весь выходъ главныхъ фракцій изъ сырыхъ нафтеновыхъ кислотъ, а также количество остатковъ, названныхъ нами acida naphtenica cruda, мы можемъ сопоставить результаты въ слѣдующей таблицѣ:

Первоначальная смѣсь сырыхъ кислотъ, т. е. acida naphtenica cruda № I удѣльнаго вѣса 0,9731 (15° С.), 100 частей которыхъ требовали для нейтрализаціи 16,15 частей сухаго ѣдкаго натра дала слѣдующія фракціи и остатки:

Названіе фракціи.	% выходъ.	Содержаніе гомологовъ.	Удѣльн. вѣсъ при 15° С.	Количество ѣдкаго натра для нейтрал. 100 в.ч. кислотъ.
1) Часть кипящая ниже 200° С.	до 2%	Этотъ выходъ представляетъ собою собственно и отбросы содержащіе воду, сульфокислоты и. т. д., но не содержитъ извѣстныхъ нафтеновыхъ кислотъ.		
2) Фракція 200—270° С.	23%	Отъ $C_7H_{12}O_2$ до $C_{11}H_{20}O_2$.	0,9545	20,53
3) Фракція 270—310° С.	12%	Отъ $C_{12}H_{22}O_2$ до $C_{15}H_{28}O_2$.	0,96531	16,95
4) Остатокъ послѣ отгонки фракціи 200—270° С. (Acida naphtenica cruda № II).	до 75%	Отъ $C_{12}H_{22}O_2$ до $C_{15}H_{28}O_2$ кромѣ того высшіе гомол.	0,9807	14,62
5) Остатокъ послѣ отгонки фракціи 270—310° С. (Acida cruda № III).	до 63%	Гомологи кипящіе выше 310° С. до сихъ поръ еще неизслѣдованные.	0,9811	6,85

Изолированіе отдѣльныхъ гомологовъ.

Первоначально имѣлось въ виду бактеріологическое изслѣдованіе нафтеновыхъ кислотъ распространить также и на отдѣльные гомологи уже извѣстныхъ, болѣе или менѣе хорошо изученныхъ кислотъ фракціи 200—270° С. Поэтому нами и были изолированы отдѣльныя кислоты. Приведемъ здѣсь вкратцѣ самый способъ изолированія и полученные результаты.

Для дальнѣйшей очистки фракціи 200—270° С метиловый эфиръ ея былъ подвергнутъ перегонкѣ. Одна часть полученнаго безцвѣтнаго прозрачнаго перегона омылялась посредствомъ спиртоваго ѣдкаго кали и выдѣленныя изъ нея кислоты оставлены были цѣликомъ для бактеріологическаго изслѣдованія; другая же часть перегона предназначена была для изолированія отдѣльныхъ гомологовъ, почему и подверглась многократной дробной перегонкѣ. Отдѣльныя фракціи собирались сначала черезъ каждые 10°, а затѣмъ и 5° С. въ предѣлахъ отъ 160—240° С.

Дробная перегонка производилась всегда сначала съ дефлегматоромъ Линнемана съ двумя шарами и съ обыкновеннымъ термометромъ, подъ конецъ же съ дефлегматоромъ Лебель-Геннингера съ 4-мя шарами и термометромъ Аншюца (съ укороченной скалой). Баней для нагрѣванія служилъ обыкновенно сплавъ Розе (2 части бисмута, 1 часть свинца и 1 часть олова), а холодильникомъ нѣсколько измѣненный холодильникъ Либиха: очень удлинялась внутренняя трубка, такъ какъ въ обыкновенномъ холодильникѣ охлаждающая вода отъ горячихъ паровъ эфира сразу превращалась въ паръ, отчего лопались какъ наружная, такъ и внутренняя трубки холодильника.

Фракціи получились совершенно безцвѣтными уже послѣ первой перегонки и только выше 240° С. были окрашены въ желтый цвѣтъ. Фракціонировка производилась болѣе 30-ти

разъ, при чемъ каждый разъ было обращено самое строгое вниманіе на правильную смѣну пріемныхъ склянокъ, тѣмъ не менѣе нельзя было достигнуть полнаго уничтоженія побочныхъ фракцій, такъ что приходится признать, что описанный способъ раздѣленія гомологовъ кислотъ, принятый всѣми авторами за отсутствіемъ какого либо другого способа, не вполнѣ удовлетворяетъ цѣли. Приходится изъ полученныхъ главныхъ фракцій снова выдѣлить части, дающія наибольшую гарантію на полученіе чистыхъ продуктовъ, а большую часть матеріала, какъ могущаго содержать смѣсь нѣкоторыхъ гомологовъ отбросить, что составляетъ громадную трату матеріала и притомъ позволяетъ дѣлать только приблизительное вычисленіе процентнаго содержанія отдѣльныхъ кислотъ въ общей смѣси.

Главныя фракціи, полученныя при этой дробной перегонкѣ, слѣдующія:

1) 162—168°, по литературнымъ даннымъ содержитъ гептанафтеновую кислоту ($C_7H_{12}O_2$);
2) 185—190°, содержитъ октонафтеновую кислоту ($C_8H_{14}O_2$);
3) 202—206°, содержитъ нонанафтеновую кислоту ($C_9H_{16}O_2$);
4) 208—216°, } содержатъ изомерныя деканафтеновыя кислоты,
5) 220—225°, } формулы ($C_{10}H_{12}O_2$);
6) 225—230°, содержитъ должно быть, ундеканафтеновую кислоту ($C_{11}H_{20}O_2$).

Эти то фракціи и подвергнуты омыленію, выдѣленныя кислоты, послѣ разложенія ихъ каліевыхъ солей разведенной сѣрной кислотой, извлечены эфиромъ и послѣ отгонки послѣдняго получены въ чистомъ видѣ. Такъ какъ бактеріологическое изслѣдованіе изолированныхъ кислотъ впослѣдствіи оказалось излишнимъ, то и химическія и физическія свойства самыхъ кислотъ, также какъ и элементарный составъ ихъ не опредѣлялись.

Всего фракціонировкѣ подвергнуто было 500,0 граммъ

метиловаго эфира (соотвѣтствующихъ 500 граммъ кислотъ 200—270° С.) изъ коихъ

1)	фракція	162—168° С.	дала выходъ	10,0	граммъ.
2)	„	185—190° С.	„ „	60,0	„
3)	„	202—206° С.	„ „	55,0	„
4)	„	208—216° С.	„ „ 55,0	90,0	„
5)	„	220—225° С.	„ „ 35,0		
6)	„	225—230° С.	„ „	50,0	„

Итого 265,0 граммъ

то есть потеря равнялась 235,0 граммамъ или 47%. Эта потеря окажется не такъ значительной, если принять во вниманіе, что изъ смѣси не изолированы додека и, могущая тамъ также находиться, тридеканафтеновая кислота, температуры кипѣнія метиловыхъ эфировъ которыхъ совсѣмъ еще не изслѣдованы. Такъ какъ 100 вѣсовыхъ частей эфира послѣ омыленія дали 67,0 вѣсовыхъ частей чистыхъ нафтеновыхъ кислотъ (отношеніе 3:2), то мы на основаніи выше приведенныхъ изслѣдованій содержанія отдѣльныхъ гомологовъ кислотъ въ фракціи 200—270° С. (т. е. выходъ) можемъ выразить слѣдующими, приблизительными цифрами:

500,0 смѣси кислотъ 200—270° С. дали:

1) гептанафтеновую кислоту	— 6,66 гр.	=	1,32%
2) октонафтеновую „	— 40,00 „	=	8,00%
3) нонанафтеновую „	— 36,66 „	=	7,33%
4) деканафтеновую „	— 60,00 „	=	12,00%
5) ундеканафтеновую „	— 33,32 „	=	11,10%
	Итого 176,68 гр.	=	39,75%

остальные 61,25%, слѣдовательно, приходятся на додека- и тридеканафтеновыя кислоты и на различные изомеры вышеприведенныхъ гомологовъ.

Замѣтимъ еще, что Асканъ[1]) для гептанафтеновой кислоты получилъ выходъ довольно близкій съ нашимъ. Всего этотъ авторъ обработалъ 6 килограммъ кислотъ, кипящихъ до 270° С.; изъ 6-ти килограммъ онъ получилъ 105,0 гр. метиловаго эфира гептанафтеновой кислоты, который при омыленіи далъ 70,0 гр. чистой кислоты. Выходъ слѣдовательно равнялся = 1,17%.

Натровыя соли отдѣльныхъ фракцій нафтеновыхъ кислотъ.

Натровыя соли нами приготовлены всего для

1) общей смѣси всѣхъ нафтеновыхъ кислотъ, очищенныхъ повторнымъ растворенiемъ въ ѣдкомъ и углекисломъ натрѣ,
2) кислотъ фракціи 200—270° С.
3) „ „ 270—310° С.
4) остатка кислотъ, кипящаго выше 310° С., очищеннаго тѣмъ же способомъ, какъ и общая смѣсь.

Согласно указаніямъ Аскана, для полученія натровыхъ солей, очищенныя нафтеновыя кислоты растворялись при слабомъ нагрѣваніи въ 10% растворѣ углекислаго натра. Полученный растворъ, тщательно профильтрованный черезъ двойной фильтръ, осторожно выпаривается на водяной банѣ до суха и полученный остатокъ, состоящій изъ натровыхъ солей нафтеновыхъ кислотъ, въ смѣси съ углекислымъ натромъ, повторно извлекается при нагрѣваніи абсолютнымъ алькоголемъ. Въ послѣднемъ легко растворяются натровыя соли нафтеновыхъ кислотъ, но не растворяется углекислый натръ. Изъ полученной спиртной вытяжки, спиртъ удаляется отгонкой и сгущенный растворъ выпаривается на водяной банѣ. Полученная натровая соль, безцвѣтная для фракціи

[1]) Berl. Berichte 23 (1890), pg, 867.

200—270° С. и 270—310° С., окрашенная въ желтый цвѣтъ для общей смѣси и остатковъ, кипящихъ выше 310° С., имѣла всегда видъ и консистенцію меда и довольно пріятный ароматическій запахъ. Для удаленія воды соль сначала оставалась въ эксикаторѣ до тѣхъ поръ, пока суточная потеря въ вѣсѣ не превышала нѣсколькихъ сантиграммъ (что обыкновенно требовало около 2-хъ недѣль, постояннаго вѣса нельзя было получить, даже при очень долгомъ пребываніи въ эксикаторѣ); затѣмъ та же самая соль высушивалась въ сушильномъ шкафу въ продолженіе 6-ти часовъ при температурѣ не выше 110° С. Послѣ такой обработки получалась сухая, хрупкая, легко превращающаяся въ порошокъ соль. Такъ какъ безводная соль даже въ стклянкахъ съ притертыми пробками скоро сырѣетъ, пріобрѣтая снова медообразную консистенцію, то изъ сухой, превращенной въ порошокъ, соли, растворенiемъ въ дестилированной водѣ приготовленъ былъ основный 20% растворъ, разбавленіемъ котораго уже получались впослѣдствіи желательныя для бактеріологическаго изслѣдованія концентраціи. Водный растворъ натровыхъ солей нафтеновыхъ кислотъ, аналогично щелочнымъ солямъ высшихъ жирныхъ кислотъ, имѣетъ слабо-щелочную реакцію.

Приготовленіе нафтеноваго мыла.

Прибавленіе нафтеновыхъ кислотъ къ обыкновенному мылу можетъ имѣть двойную цѣль: 1) замѣнить жидкіе жиры болѣе дешевыми, неочищенными нафтеновыми кислотами, какъ это можетъ имѣть мѣсто при приготовленіи обыкновенныхъ сортовъ мылъ, 2) получить медицинское мыло съ большимъ или меньшимъ содержаніемъ нафтеновыхъ кислотъ, въ виду возможности примѣненія таковыхъ въ медицинской практикѣ. Послѣднее именно имѣлось нами въ виду, по этому наибольшее вниманіе было обращено по возможности на полную нейтральность полученнаго продукта.

Нафтеновое мыло приготовлено нами аналогично предписанію Русской фармакопеи 1894 г. для Sapo piceus. Основнымъ мыломъ служило хорошее, желтое Казанское мыло, къ водному раствору котораго и былъ прибавленъ растворъ нафтеновыхъ кислотъ въ разведенномъ ѣдкомъ натрѣ, съ вычисленнымъ содержаніемъ щелочи. Осторожнымъ прибавленіемъ соляной кислоты избытокъ щелочи удаленъ въ полученной жидкости, и само мыло выдѣлено посредствомъ прибавленія поваренной соли. Послѣ удаленія хлористаго натра мыло вновь растворялось въ горячей водѣ, и послѣ сгущенія мыльнаго клея на водяной банѣ, выливалось въ формы. Выпариваніе мыльнаго клея произведено съ такимъ расчетомъ, чтобы содержаніе нафтеновыхъ кислотъ въ готовомъ мылѣ равнялось 30%. Такъ какъ для приготовленія нафтеноваго мыла были употреблены смѣси кислотъ, окрашенныя въ болѣе или менѣе темный цвѣтъ, (названныя выше acida naphtenica cruda № I, II, III), то и сами мыла имѣли цвѣтъ отъ темножелтаго до темно коричневаго. — Содержаніе воды въ нихъ достигало 20%; при мытьѣ они легче и обильнѣе пѣнились, чѣмъ исходное казанское мыло.

На приготовленныхъ такимъ способомъ мылахъ мы испытали чувствительность реакціи Харичкова на нафтеновыя кислоты. Реакція эта, какъ уже выше сказано, особенно примѣнима для отличія нафтеноваго отъ обыкновеннаго мыла и основана на растворѐніи синей мѣдной соли нафтеновыхъ кислотъ съ ярко-зеленымъ окрашиваніемъ въ бензинѣ. При аналогичныхъ условіяхъ мѣдныя соли жирныхъ кислотъ окрашиваютъ бензинъ лишь въ слабо синеватый цвѣтъ. Испытаніе произведено нами слѣдующимъ образомъ: I куб. с. м. раствора нафтеновыхъ кислотъ (съ опредѣленнымъ содержаніемъ какъ кислоты, такъ и ѣдкаго натра) смѣшивался съ 1 куб. с. м. 2% воднаго раствора казанскаго мыла; къ смѣси прибавлено 2 куб. с. м. 5% раствора мѣднаго купороса — получилось моментальное выдѣленіе мѣдныхъ солей всѣхъ

кислотъ, жирныхъ и нафтеновыхъ. Приливая теперь 6 куб. с. м. бензина, послѣ взбалтыванія мы получили болѣе или менѣе сильное окрашиваніе бензина въ зеленый цвѣтъ отъ растворенія мѣдной нафтеновой соли. При тѣхъ же условіяхъ параллельно былъ поставленъ контрольный опытъ съ растворомъ казанскаго мыла. Намъ приходилось работать съ растворами нафтеноваго мыла; но желательно было опредѣленно знать процентное содержаніе нафтеновыхъ кислотъ въ томъ нафтеновомъ мылѣ, которое получилось изъ нашего раствора, если бы изъ него удалить воду. Вычисленіе производилось такъ: нашъ растворъ состоитъ изъ нафтеновыхъ кислотъ, ѣдкаго натра и казанскаго мыла. Вѣсъ этихъ трехъ веществъ въ суммѣ долженъ равняться вѣсу сухаго нафтеноваго мыла, съ тѣмъ же содержаніемъ нафтеновыхъ кислотъ. Вычисляя отношеніе послѣднихъ къ 100 частямъ нафтеноваго мыла, мы и получимъ процентное содержаніе въ немъ нафтеновыхъ кислотъ. Пояснимъ все сказанное примѣромъ: Первый нашъ самый крѣпкій растворъ содержалъ въ двухъ куб. с. м. 0,3117 гр. нафтеновыхъ кислотъ, 0,1856 гр. ѣдкаго натра и 0,02 граммъ казанскаго мыла. Вѣсъ растворенная нафтеноваго мыла равнялся слѣдовательно:

$$\begin{array}{r} 0{,}3117 \\ +\ 0{,}1856 \\ 0{,}02 \\ \hline = 0{,}5173 \text{ граммамъ;} \end{array}$$

въ 0,5173 гр. мыла содержалось 0,3117 гр. нафтеновыхъ кислотъ, а въ 100,0 гр. „ „ $\frac{0{,}3117 \times 100}{0{,}5173} = 60{,}25\%$ нафт. кисл.

Результаты провѣрки реакціи Харичкова.

%-ное содержаніе нафтеновыхъ кислотъ въ твердомъ мылѣ.	Окрашиваніе бензина.	Окрашиваніе бензина въ контролѣ.	Разница между ними.	Примѣчанія.
60%	темно зеленый не прозрачный	слабо-синеватый	рѣзкая	—
30%	темно-зеленый мало прозрачный	слабо-синеватый	рѣзкая	—
20%	темно-зеленый болѣе прозрачный	слабо-синеватый	рѣзкая	—
10%	темно-зеленый прозрачный	слабо-синеватый	рѣзкая	—
5%	свѣтло-зеленый прозрачный	слабо-синеватый	рѣзкая	—
3%	Свѣтло-зеленый прозрачный	слабо-синеватый	еще волнѣ ясная	Чувствительность реакцій приближается къ концу.
1%	Окрашиваніе очень близко къ контрольному	слабо-синеватый	незначительная	Результатъ реакціи сомнительный.
1/2%	какъ контрольн.	слабо-синеватый	нѣтъ	—

Такимъ образомъ содержаніе нафтеновыхъ кислотъ въ мылѣ въ качествѣ 1% является конечнымъ предѣломъ для открытія ихъ реакціей Харичкова. Содержаніе кислотъ въ мылѣ въ 3% даетъ реакцію еще вполнѣ ясную. Для сравненія оттѣнковъ цвѣта бензина, всегда слѣдуетъ рядомъ производить опытъ съ растворомъ мыла не содержащаго нафтеновыхъ кислотъ. Примѣняя для сравненія мыльные

растворы съ опредѣленнымъ содержаніемъ нафтеновыхъ кислотъ, можно колориметрическимъ способомъ количественно опредѣлить содержаніе нафтеновыхъ кислотъ въ нафтеновомъ мылѣ.

Глава II.

Бактеріологическая часть.

Въ теченіе послѣднихъ десятилѣтій прошлаго столѣтія взгляды на дезинфекцію значительно измѣнились. Бактеріологическія изслѣдованія, произведенныя Пастеромъ, Кохомъ, Берингомъ и другими, пролили яркій свѣть на условія жизнедѣятельности патогенныхъ бактерій какъ въ мѣстахъ ихъ обычнаго накопленія, такъ и въ исскуственныхъ питательныхъ средахъ. Изучая подробно жизнь бактерій и условія ихъ развитія, бактеріологи одновременно изслѣдовали и способы уничтоженія ихъ, намѣчая своими работами опредѣленный путь для испытанія дезинфицирующихъ средствъ являющихся немаловажнымъ хотя и не все сильнымъ орудіемъ въ борьбѣ съ болѣзнотворными микроорганизмами. Общепринятыя условія при которыхъ должно производиться бактеріологическое изслѣдованіе новаго дезинфекціоннаго средства, слѣдующія:

1) Испытуемое дезинфекціонное средство должно находиться въ водномъ растворѣ или по крайней мѣрѣ въ однообразной водной эмульсіи, такъ какъ, по изслѣдованіямъ Коха, убивающее протоплазму бактеріологической клѣтки вліяніе какого-нибудь химическаго средства можетъ сказаться лишь послѣ разбуханія клѣточной протоплазмы, что достигается дѣйствіемъ на клѣтку только воды, а не спирта или масла.

2) До прививки на чистую среду бактеріальнаго матеріала, находящагося въ соприкосновеніи съ испытываемымъ средствомъ, слѣды дезинфекціоннаго средства должны быть вполнѣ удалены, такъ какъ иначе задержка роста можетъ происходить отъ присутствія дезинфекціоннаго средства. Такъ, напр.: Геппертъ доказалъ, что споры сибирской язвы, не проростающія послѣ воздѣйствія на нихъ извѣстной концентраціи раствора сулемы и послѣ удаленія сулемы простымъ промываніемъ водой и спиртомъ, оказались еще жизнеспособными послѣ того, какъ ртуть была выдѣлена посредствомъ раствора сѣрнистаго аммонія въ видѣ нерастворимой сѣрнистой ртути.

3) Важное значеніе имѣетъ продолжительность дѣйствія дезинфекціоннаго средства на бактеріальную культуру, причемъ для достиженія одинаковаго эффекта, растворъ или эмульсія должна быть тѣмъ крѣпче, чѣмъ короче время воздѣйствія.

4) Найденныя для однѣхъ бактерій данныя, нельзя относить безъ особаго изслѣдованія и къ остальнымъ видамъ, что весьма важно имѣть въ виду, такъ какъ этимъ достигается классификація дезинфекціонныхъ средствъ, изъ которыхъ нѣкоторые могутъ имѣть важное с п е ц і а л ь н о е примѣненіе.

5) На стойкость бактерій могутъ имѣть вліяніе

а) физическія и химическія свойства среды, въ которой производится испытаніе,

б) старость культуры,

в) вліяніе сожительства нѣкоторыхъ видовъ бактерій,

г) количественное отношеніе отдѣльныхъ клѣтокъ въ культурѣ,

д) t^0, при которой производится испытаніе, а также изслѣдованіе роста.

Въ виду этого, испытаніе какого-нибудь дезинфекціоннаго средства должно производиться при соблюденіи тща-

тельной чистоты, по отношенію къ загрязненію культуръ микроорганизмами воздуха, всегда при одной и той-же t^0 и съ культурами одинаковой давности; наблюденія должны быть произведены при t^0 оптимумѣ для даннаго вида бактерій.

6) Желательно, чтобы рядомъ съ испытаніемъ новаго дезинфекціоннаго средства, были произведены также опыты съ уже извѣстнымъ средствомъ для констатированія большей или меньшей вирулентности данной культуры.

7) Само собой понятно, что всѣ употребляемые для бактеріологическаго изслѣдованія предметы и инструменты должны быть до опыта тщательно стерилизованы, также какъ и питательныя среды, употребляемыя для опытовъ.

Принимая во вниманіе выше означенныя условія, мы прежде всего должны были остановиться на приведеніи нашего матеріала нафтеновыхъ кислотъ въ равномѣрную эмульсію, такъ какъ онѣ въ водѣ растворяются только въ незначительной степени.

Примѣненный для этого способъ И. Д. Купциса[1]) эмульсированія кислотъ посредствомъ прибавленія равнаго количества соды, не могъ вполнѣ удовлетворять нашимъ требованіямъ, такъ какъ при одновременномъ присутствіи натровой соли нафтеновыхъ кислотъ нельзя было знать, что относится къ дѣйствію натровыхъ солей, и что обусловлено дѣйствіемъ самихъ чистыхъ кислотъ. Тутъ впрочемъ нужна оговорка.

Указавъ въ одномъ мѣстѣ, какъ получить эмульсію, И. Д. Купцисъ при описаніи бактеріологическихъ опытовъ прямо говоритъ о бульонѣ съ опредѣленнымъ содержаніемъ нафтеновыхъ кислотъ, представляющимъ собою равномѣрную эмульсію, не обозначивъ точнѣе способъ полученія ея.

Испытавъ пригодность различныхъ эмульсирующихъ средствъ, мы въ концѣ концовъ остановились на гуммиарабикѣ, который далъ вполнѣ удовлетворительные резуль-

[1]) И. Д. Купцисъ, op. cit., pag. 97.

таты. Эмульсія получалась равномѣрная, вполнѣ выдерживала стерилизацію въ Коховсковъ паровомъ котлѣ и хорошо смѣшивалась съ водой. Гумми-арабика требовалось половинное количество относительно нафтеновыхъ кислотъ, что можно выразить слѣдующимъ рецептомъ:

Rp. Acid. naphtenic. p. 1.
Gummi arabic p. 1/2.
Aq. Destillat p. 1.
m. f. emulsio
adde: aq. destillata q. sufficit.

По этому рецепту были приготовлены основныя 20% эмульсіи, которыя по мѣрѣ надобности разбавлялись стерилизованнымъ бульономъ до желаемой концентраціи.

Условія опытовъ.

Въ стерилизованныя пробирки наливалось по 0,5 куб. с. м. бульона съ извѣстнымъ содержаніемъ различныхъ фракцій нафтеновыхъ кислотъ. Эмульсіи эти стерилизовались въ Коховскомъ паровомъ котлѣ 3 дня по 20 минутъ, послѣ чего онѣ употреблялись для опытовъ. До и послѣ стерилизаціи эмульсіи были вполнѣ равномѣрны, не оставляя послѣ взбалтыванія на стѣнкахъ пробирокъ выдѣленныхъ частицъ. При испытаніи къ нимъ прибавлялось 0,5 куб. с. м. двухдневныхъ бульонныхъ культуръ бактерій, вся смѣсь размѣшана взбалтываніемъ и въ извѣстные промежутки времени, именно: черезъ 5, 10, 15 минутъ, 1/2 час., 1 час., 2 час., 24 час., 48 час. три крупныхъ платиновыхъ петли прививались на чистый стерилизованный бульонъ. Послѣдній затѣмъ для лучшаго прорастанія бактерій помѣщался въ термостатъ съ t^0 въ 37^0 С.

Наблюденія поставленныхъ въ термостатъ культуръ дѣлались черезъ 24 часа, 2, 5 и 7 дней, послѣ чего опыты прекращались.

Обыкновенно ростъ бактерій былъ уже ясно замѣтенъ на второй день, черезъ 24 часа, что обозначается въ таблицахъ знакомъ +; Если ростъ появлялся на 3, 4 или 5 день, это обозначено знакомъ (+) задержанный ростъ; знакъ — означаетъ отсутствіе роста.

Отъ каждой пробирки были сдѣланы по 2 прививки, и въ случаѣ отсутствія роста черезъ 2 дня, (также какъ и при бактеріяхъ, мало измѣняющихъ бульонъ) сдѣланы пересѣвы на агаръ-агаръ и желатину, дабы выяснить, не зависитъ ли задержка роста отъ присутствія минимальныхъ количествъ кислотъ, могущихъ быть перенесенными въ чистый бульонъ. При этомъ обыкновенно не получалось роста на агаръ-агарѣ, и желатинѣ, если ростъ отсутствовалъ въ бульонѣ. Это и понятно, такъ какъ кислоты въ бульонѣ могли находится только въ чрезвычайно большомъ разведеніи. Количество 1% эмульсіи, заключающееся въ 3 платиновыхъ иглахъ, вѣсило 0,012 грм. и содержало слѣдовательно 0,00012 грм. чистыхъ кислотъ, разведеніе этого количества въ 5 куб. с. м. чистаго бульона равно 1:41667. А такъ какъ всѣ бактеріи, даже весьма чувствительныя къ нафтеновымъ кислотамъ холерные вибріоны росли еще при концентраціи эмульсіи 1:2000, то понятно такимъ ничтожнымъ количествамъ кислотъ нельзя было придавать никакого задерживавшаго ростъ значенія.

Всѣ культуры до опыта сначала изслѣдовались микроскопически и на присутствіе въ нихъ характерныхъ для разныхъ бактерій свойствъ, такъ напр.: при Bact. Coli commun. обращалось вниманіе на реакцію броженія и индоловую. Бациллы же сибирской язвы для опредѣленія ихъ вирулентности были проведены черезъ животный организмъ.

Такъ какъ нафтеновыя эмульсіи при опытахъ съ булонными культурами бактерій разбавлялись какъ разъ вдвое (на 0,5 куб. с. м. эмульсіи пришлось 0,5 куб. с. м. бульонной культуры бактерій), то понятно пулучился растворъ какъ разъ въ

2 раза слабѣе, что весьма облегчило точную работу. Всего нами изслѣдованы 4 фракціи нафтеновыхъ кислотъ, а именно:

1) общая смѣсь всѣхъ нафтеновыхъ кислотъ;
2) фракція кислотъ, кипящая 200—270° С.;
3) „ „ „ 270—310° С.;
4) остатокъ кислотъ, кипящ. выше 310° С.

Затѣмъ натровыя соли:

1) общей смѣси всѣхъ кислотъ;
2) кислотъ фракціи . . 200—270° С.;
3) кислотъ фракціи . . 270—310° С.;
4) кислотъ, кипящихъ выше 310° С.

Наши опыты были произведены надъ бактеріями:

1) Bact. Coli commun.;
2) Bac. Typhi;
3) Bac. Anthracis (со спорами);
4) Staphylococcus pyogenes aureus;
5) „ „ flavus;
6) „ „ albus;
7) Vibrio Cholerae asiatic.;
8) Streptococcus pyogenes;
9) Bacil. pyocyaneus.

I. Опыты съ Bact. Coli commun.

Bact. Coli commun. мы получили изъ кала, который растирали съ водой и прививали на агаръ-агаръ, содержащій 0,25 % фенола. Вылитый въ чашки Петри агаръ-агаръ помѣщался въ термостатъ при 37° С. Черезъ сутки колоніи уже имѣли достаточную величину и бактеріи перевивались въ стерилизованный бульонъ, который на двое сутокъ оставленъ былъ въ термостатѣ. Выросшіе бактеріи при испытаніи 24 часовой бульонной культуры съ азотистымъ каліемъ и сѣрной кислотой [1]) дали ясную индоловую реакцію;

[1]) Условія редакціи: на 10 ccm культуры прибавлено 1 ccm 1/50 % воднаго раствора азотисто-кислаго калія и затѣмъ нѣсколько капель сѣрной кислоты: получалось красное окрашиваніе.

культура въ бульонѣ съ 0,3 % виногр. сахара въ бродильной колбочкѣ образовала черезъ 24 часа обильное количество газа.

Опытъ № I.[1])

Bact. Coli commun. + общая смѣсь всѣхъ нафтеновыхъ кислотъ:

Концентрація	Время дѣйствія и результаты. 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 25	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 10	+	+	+	+	+	+	+	+
Bact. Col. com. + 3 % Acid.carb.	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Примѣчаніе: Уже черезъ день послѣ прививки во всѣхъ пробиркахъ обильный ростъ.

Опытъ № II.

Bact. Coli commun. + фракція кислотъ 200—270° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 25	+	+	+	+	+	+	+	(+)
1 : 10	+	+	+	+	(+)	—	—	—
Bact. Coli com. + 3 % Ac. carb.	—	-	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

[1]) Примѣчаніе: Во всѣхъ нижеприводимыхъ опытахъ
знакъ + означаетъ ростъ,
знакъ (+) слабый задержанный ростъ,
знакъ — отсутствіе роста.

Опытъ № III.

Bact. Coli commun. + фракція кислотъ 270—310° C.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 25	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 10	+	+	+	+	+	+	+	(+)

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № IV.

Bact. Coli commun. + фракція кислотъ выше 310° C.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 25	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 10	+	+	+	+	+	+	+	+

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № V.

Bact. Coli com. + натровая соль общей смѣси кислотъ[1]).

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація	5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2. ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	+	+
1:10	+	+	+	+	(+)	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

[1]) Примѣчаніе: 1) Приготовленіе натров. солей см. химич. часть; 2) Всѣ растворы натров. солей прозрачны, слабо щелочн. реакціи.

Опытъ № VI.

Bact. Coli com. + натровая соль фракціи кислотъ 200—270° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація	5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	(+)	—
1:10	+	+	+	(+)	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № VII.

Bact. Coli com. + натровая соль фракціи кислотъ 270—310° С.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація	5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	+	(+)
1:10	+	+	+	+	+	+	(+)	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № VIII.

Bact. Coli com. + натровая соль фракціи кислотъ выше 310° С.

Время дѣйствія и результаты.

Концентрація	5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2. ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	+	+
1:10	+	+	+	+	+	+	+	(+)

Контроль: обильный ростъ.

Выводы: Дѣйствіе нафтеновыхъ кислотъ на Bact. Coli comun. весьма слабое. Только 10% эмульсія фракціи кислотъ 200—270° черезъ 2 часа способна убить эти бактеріи.

Натровыя соли всѣхъ фракцій дѣйствуютъ нѣсколько сильнѣе чистыхъ кислотъ, такъ 10% растворъ натровыхъ солей общей смѣси нафтеновыхъ кислотъ производитъ стерилизацію черезъ 2 часа, 10% растворъ натровой соли фракціи 200—270° С. — черезъ 1 часъ.

II. Опыты съ Bacill. Typhi abdominal.

Bacill. Typhi полученъ изъ свѣжей культуры на агаръ-агарѣ. При изслѣдованіи подъ микроскопомъ въ висячей каплѣ наблюдалось оживленное движеніе. Индоловой реакціи не получалось, также не имѣло мѣста образованіе газа въ бульонѣ, содержащемъ 0,3% виноградnаго сахара.

Опытъ № IX.

Bact. typhi + вся смѣсь нафтеновыхъ кислотъ.

	Время дѣйствія и результаты:							
Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	+	+
1:10	+	+	+	+	+	+	(+)	—
Bac. typh. + 3% ac. carb.	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № X.

Bact. typhi + фракція кислотъ 200—270° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	(+)	—	—	—	—
1:25	+	+	—	—	—	—	—	—
1:10	—	—	—	—	—	—	—	—
Bac. typhi+3°С. ac. carb.	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XI.

Bact. typhi + фракція кислотъ 270—310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	+	+
1:10	+	+	+	+	+	+	(+)	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XII.

Bac. typhi + фракція кислотъ выше 310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	28 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	+	+
1:10	+	+	+	+	+	+	+	+

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XIII.

Bacill. typhi + натровая соль общей смѣси кислотъ.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	+	+
1:10	+	+	+	+	+	(+)	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XIV.

Bacill. typhi + натровая соль фракціи кислотъ 200—270° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	—	—	—	—
1:25	+	+	—	—	—	—	—	—
1:10	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XV.

Bac. typhi + натровая соль фракціи кислотъ 270—310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	+	+
1:10	+	+	+	+	(+)	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XVI.

Bac. typhi + натровая соль фракціи кислотъ выше 310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	+	+	+	+	+	+
1:25	+	+	+	+	+	+	+	+
1:10	+	+	+	+	+	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Выводы: Если сравнить дѣйствіе нафтеновыхъ кислотъ на Bact. col. commun. u Bacill. typhi abdominal., то бросится въ глаза главнымъ образомъ сильное дѣйствіе фракціи 200—270° С. на тифозныя бациллы не выдерживающія болѣе 10% эмульсіи и умирающія уже отъ 1% эмульсіи черезъ 1 часъ. Къ натровымъ солямъ кислотъ обѣ бактеріи болѣе чувствительны, чѣмъ къ самимъ кислотамъ.

III. Опыты съ культурами Bacill. anthracis, содержащими множество споръ.

Бациллы сибирской язвы предварительно проведены черезъ животный организмъ. Бѣлая мышь погибла черезъ 40 часовъ послѣ привитія бацилловъ. Вскрытіе мыши обнаружило характерные признаки измѣненій внутренныхъ органовъ отъ сибирской язвы. Препаратъ мазокъ изъ селезенки обнаружилъ, послѣ окрашиванія, подъ микроскопомъ множество характерныхъ сибире-язвенныхъ бациллъ. Бациллы привиты сначала на агаръ-агаръ, а затѣмъ на бульонъ. Двухдневная бульонная культура показывала подъ микроскопомъ характерныя нити со множествомъ споръ.

Опытъ № XVII.

Bacill. anthracis + общ. смѣсь всѣхъ кислотъ.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 25	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 10	+	+	+	—	—	—	—	—
Bac. antr.+3% Acid. carb.	+	+	+	+	+	+	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Примѣчаніе: Судя по отношенію бациллъ (со спорами) сибирской язвы къ 3% раствору карболовой кислоты, вирулентность культуры не высокая. Въ данномъ случаѣ 10% эмульсія нафтеновыхъ кислотъ въ своей силѣ не уступаетъ дѣйствію 3% раствора карболовой кислоты.

Опытъ № XVIII.

Bacill. anthracis + фракція кислотъ 200—270° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 25	+	+	+	+	+	+	(+)	—
1 : 10	—	—	—	—	—	—	—	—
Bac. antr.+3% Ac. carb.	+	+	+	+	+	+	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Примѣчаніе: Здѣсь уже 4% эмульсія кислотъ приближается къ дѣйствію 3% раствора карболовой кислоты.

Опытъ XIX.

Bacill. anthrac. + фракція кислотъ 270—310° C.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 25	+	+	+	+	+	+	+	(+)
1 : 10	+	+	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XX.

Bacill. anthrac. + фракція кислотъ выше 310° C.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 25	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 10	+	+	+	+	+	+	+	+

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXI.

Bacill. anthrac. + натровая соль всей смѣси кислотъ.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 25	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 10	+	+	+	+	+	+	+	+

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXII.

Bacill. anthrac. + натровая соль фракціи кислотъ 200—270° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1: 100	+	+	+	+	+	+	+	+
1: 25	+	+	+	+	+	+	+	+
1: 10	+	+	+	+	+	+	+	+

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXIII.

Bacill. anthrac. + натровая соль фракціи кислотъ 270—310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1: 100	+	+	+	+	+	+	+	+
1: 25	+	+	+	+	+	+	+	+
1: 10	+	+	+	+	+	+	+	+

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXIV.

Bacill. anthrac. + натровая соль фракціи кислотъ выше 310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 м.	15 м.	½ час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1: 100	+	+	+	+	+	+	+	+
1: 25	+	+	+	+	+	+	+	+
1: 10	+	+	+	+	+	+	+	+

Контроль: обильный ростъ.

Примѣчаніе: натровая соль всѣхъ фракцій не оказываетъ никакого дѣйствія на ростъ.

Выводы: Бациллы и споры сибирской язвы менѣе способны противостоять дѣйствію нафтеновыхъ кислотъ въ сравненіи съ Bact. Coli commun. и отчасти Bacill. Typhi abdom. Замѣчательно совершенное недѣйствительность натровыхъ солей даже фракціи кислотъ 200—270° С.

На Bact. Coli commun. и Bacill. Typhi натровыя соли напротивъ оказали болѣе сильное дѣйствіе, чѣмъ эмульсія самихъ кислотъ.

IV. Опыты съ Vibrio cholerae asiatic.

Употреблены также двухдневныя бульонныя культуры, показывающія всѣ характерные признаки холерныхъ вибріоновъ. Запятовидные бациллы въ висячей каплѣ подъ микроскопомъ показали оживленное произвольное движеніе. Окрашенный препаратъ вполнѣ доказалъ чистоту культуры.

Опыть № XXV.

Vibrio cholerae asiatic. + вся смѣсь нафтеновыхъ кислотъ.

	Время дѣйствія и результаты:							
Концентрація.	5 мин.	10 м.	15 м.	½ час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	—	—	—
1:1000	—	—	—	—	—	—	—	—
Vibr. chol. + 3% Acid. carb.	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXVI.

Vibrio cholerae asiat. + фракція кислотъ 200—270° С.

	Время дѣйсвія и результаты:							
Концентрація.	5 мин.	10 м.	15 м.	½ час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	—	—	—	—	—	—	—
1:1000	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXVII.

Vibrio cholerae asiat. + фракція кислотъ 270—310° С.

	Время дѣйствія и результаты:							
Концентрація.	5 мин.	10 м.	15 м.	½ час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	—	—	—	—
1:1000	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опыть № XXVIII.

Vibrio cholerae asiat. + фракція кислотъ выше 310° С.

	Время дѣйствія и результаты:							
Концентрація.	5 мин.	10 м.	15 м.	½ час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	—	—
1:1000	+	+	(+)	—	—	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXIX.

Vibrio cholerae asiat. + натровая соль общей смѣси кислотъ.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты.							
	5 мин.	10 м.	15 м.	½ час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	—	—
1:1000	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXX.

Vibrio cholerae asiat. + натровая соль фракціи кислотъ 200—270° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты:							
	5 мин.	10 м.	15 м.	½ час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	—	—	—	—	—
1:1000	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXXI.

Vibrio cholerae asiatic. + натровая соль фракціи кислотъ 270—310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты:							
	5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	—	—	—
1:1000	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXXII.

Vibrio cholerae asiatic. + натровая соль фракціи кислотъ выше 310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000		+	+	+	+	+	+	—
1:1000	+	+	+	—	—	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Выводы: на холерные вибріоны нафтеновыя кислоты дѣйствуютъ весьма сильно. Такъ при концентраціи 1:2000 смѣсь всѣхъ фракцій уже убиваетъ ихъ, причемъ

1) для общей смѣси требуется 2 часа,
2) для фракціи кислотъ 200—270° С. = 10 мин.,
3) „ „ „ 270—310° С. = 1 час.,
4) „ „ „ выше 310° С. = 24 „

Концентрація эмульсіи 1:1000 убиваетъ холерныхъ вибріоновъ меньше, чѣмъ въ 5 минутъ, а только фракція кислотъ выше 310° С. при этой концентраціи убиваетъ черезъ ½ часа.

V. Опыты съ Staphylococcus pyogen. aureus.

Опытъ № XXXIII.

Staphylococcus pyogen. aur. + общ. смѣсь всѣхъ кислотъ.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты. 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	—	—	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—
Staphyloc.+3% Ac. carb.	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXXIV.

Staphylococcus pyogen. aur. + фракція кислотъ 200—270° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	(+)
1:1000	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXXV.

Staphylococcus pyoegen. aur. + фракція кислотъ 270—310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	—	—	—	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXXVI.

Staphylococcus pyoegen. aur. + фракція кислотъ выше 310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	—	—	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXXVII.

Staphylococcus pyogen. aur. + натровая соль общей смѣси кислотъ.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	—	—
1:200	+	+	+	+	—	—	—	—
1:100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXXVIII.

Staphylococcus pyogen. aur. + натровая соль фракціи кислотъ 200—270°.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	—	—	—	—	—	—
1:200	+	—	—	—	—	—	—	—
1:100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XXXIX.

Staphylococcus pyogen. aur. + натровая соль фракціи кислотъ 270—310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	—	—	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XL.

Staphylococcus pyogen. aur. + натровая соль фракціи кислотъ выше 310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Выводы: Слѣдовательно, стерилизація двухдневной культуры staphylococcus pyogen. aur. достигается уже эмульсіей кислотъ концентраціи 1:1000, причемъ при послѣднемъ разведеніи стерилизація поступаетъ:

1) у общей смѣси кислотъ — чер. ½ часа,
2) у фракціи кислотъ 200—270° С. — чер. 5 мин.,
3) у фракціи кислотъ 270—310° С. — чер. 15 мин.,
4) у фракціи кислотъ выше 310° С. — чер 1 часъ.

Натровыя соли нафтеновыхъ кислотъ дѣйствуютъ на Staphylococcus pyogen. aur. тоже уже въ растворахъ 1:1000, причемъ:

1) натровая соль общей смѣси кислотъ — чер. 24 часа,
2) натровая соль фракціи кислотъ 200—270° С. — чер. 15 мин.,
3) натровая соль фракціи кислотъ 270—310° С. — чер. ½ часа,
4) натровая соль фракціи кислотъ выше 310° С. — чер. 2 часа.

И здѣсь слѣдовательно натровыя соли различныхъ фракцій нафтеновыхъ кислотъ вполнѣ сохраняютъ дезинфицирующее свойство самихъ кислотъ, дѣйствуя однако слабѣе.

VI. Опыты съ Staphylococcus pyogen. flavus.

Опытъ № XLI.

Staphylococcus pyogen. flav. + общая смѣсь всѣхъ кислотъ.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	—	—	—	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XLII.

Staphylococcus pyogen. flav. + фракція кислотъ 200—270° C.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	(+)
1:1000	—	—	—	—	—	—	—	—
Staphyloc. flav. + 3% Ac. carb.	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XLIII.

Staphylococcus pyogen. flav. + фракція кислотъ 270—310° C.

Время дѣйствія и результаты:

Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	—	—	—	—	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XLIV.

Staphylococc. pyogen. flav. + фракція кислотъ выше 310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 1000	+	+	—	—	—	—	—	—
1 : 200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XLV.

Staphyloccoc. pyogen. flav. + натровая соль общей смѣси кислотъ.

Концентрація.	Время дѣйствія и резулататы: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	—	—
1 : 200	+	+	+	—	—	—	—	—
1 : 100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XLVI.

Staphylococc. pyogen. flav. + натровая соль фракціи кислотъ 200—270° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 1000	+	+	—	—	—	—	—	—
1 : 200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XLVII.

Staphylocc. pyogen. flav. + натровая соль фракціи кислотъ 270—310° C.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 2000	+	+	+	+	+	+	—	—
1 : 1000	+	+	—	—	—	—	—	—
1 : 200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № XLVIII.

Staphylococc. pyogen. flav. + натровая соль фракціи кислотъ выше 310° C.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты. 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 1000	+	+	+	+	+	—	—	—
1 : 200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

VII. Опыты съ Staphylococcus pyogen. alb.

Опытъ № XLIX.

Staphylococc. pyogen. alb. + общая смѣсь кислотъ.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 1000	+	+	—	—	—	—	—	—
1 : 200	—	—	—	—	—	—	—	—
Staphyl. alb. + 3 % Ac. carb.	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № L.

Staphylococc. pyogen. alb. + фракція кислотъ 200—270° C.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 2000	+	+	+	+	+	+	(+)	—
1 : 1000	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LI.

Staphylococc. pyogen. alb. + фракція кислотъ 270—310° C.

Концентрація	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	34 ч.	48 ч.
1 : 4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 1000	+	—	—	—	—	—	—	—
1 : 100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LII.

Staphylococc. pyogen. alb. + фракція кислотъ выше 310° C.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 м.	15 м.	½ час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 1000	+	+	—	—	—	—	—	—
1 : 200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LIII.

Staphylococc. pyogen. alb. + натровая соль всей смѣси кислотъ.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 м.	15 м.	½ час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	—	—
1: 200	+	+	+	—	—	—	—	—
1: 100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LIV.

Staphylococc. pyogen. alb. + натровая соль фракціи кислотъ 200—270° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 м.	15 м.	½ час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	—	—	—	—	—	—
1: 200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LV.

Staphylococc. pyogen. alb. + натровая соль фракціи кислотъ 270—310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5. мин.	10 м.	15 м.	½ час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	—	—
1:1000	+	+	—	—	—	—	—	—
1: 200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LVI.

Staphylococc. pyogen. alb. + натровая соль фракціи кислотъ выше 310° С.

	Время дѣйствія и результаты:							
Концентрація.	5 мин.	10 м.	15 м.	½ час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 1000	+	+	+	+	—	—	—	—
1 : 200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Выводы: На staphylococcus flavus et albus нафтеновыя кислоты дѣйствуютъ одинаково. Оба гроздекокка не выдерживаютъ концентраціи нафтеновыхъ эмульсій 1 : 1000, причемъ дѣйствіе сказывается для

1) общей смѣси кислотъ = чер. 15 минутъ.
2) фракціи 200—270° С. = чер. 5 „
3) „ 270—310° С. = чер. 10 „
4) „ выше 310° С. = чер. 15 „

Натровыя соли нафтеновыхъ кислотъ дѣйствуютъ слабѣе. Такъ полная стерилизація наступаетъ отъ раствора 1 : 1000 для
1) натровой соли общей смѣси кислотъ . . . = чер. 24 час.,
2) „ „ фракціи кислотъ 200—270° С. = чер. 15 мин.,
3) „ „ „ „ 270—310° С. = чер. 15 мин.,
4) „ „ „ „ выше 310° С. = чер. 2 час.

VIII. Опыты съ Streptococcus pyogenes alb.

Опыть № LVII.

Streptococcus pyogenes albus + общая смѣсь всѣхъ кислотъ.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 м.	15 м.	½ час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—
Sreptococc. + 3% Ac. carb.	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LVIII.

Streptococcus pyogenes albus + фракція кислотъ 200—270° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 м.	15 м.	½ час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	—	—	—
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LIX.

Streptococcus pyogenes albus + фракція кислотъ 270—310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	28 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LX.

Streptococcus pyogenes albus + фракція кислотъ выше 310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LXI.

Streptococcus pyogenes albus + натровая соль общей смѣси кислотъ.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	+	+	+	+	+	+	—	—
1:100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LXII.

Streptococcus pyogenes albus + натровая соль фракціи кислотъ 200—270° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	+	+	+	+	+	—	—	—
1:100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LXIII.

Streptococcus pyogenes albus + натровая соль фракціи кислотъ 270—310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	+	+	+	+	+	+	(+)	—
1:100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LXIV.

Streptococcus pyogenes albus + натровая соль фракціи кислотъ выше 310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мии.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:4000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Выводы. На Streptococcus pyog. alb. гибельно дѣйствуютъ всѣ фракціи нафтеновыхъ кислотъ въ концентраціи 1:200—(½%), уничтожая этотъ микробъ меньше, чѣмъ черезъ 5 минутъ.

Эмульсія фракціи 200—270° С. нафтеновыхъ кислотъ уничтожаетъ Streptococcus pyog. alb. уже въ концентраціи 1:1000 черезъ 2 часа. Натровыя соли общей смѣси всѣхъ чистыхъ нафтеновыхъ кислотъ, какъ и натровыя соли отдѣль-

ныхъ фракцій дѣйствуютъ значительно слабѣе, причемъ только 1% растворъ производитъ черезъ 5 минутъ полную стерилизацію двухдневной бульонной культуры Streptococcus pyogenes albus.

Растворъ 1:200—(1/2%) дѣйствуетъ слабо именно:

для 1) натровой соли общей смѣси всѣхъ кислотъ чер. 24 часа,

2) натровой соли фракціи кислотъ 200—270° С. чер. 2 часа,

3) натровой соли фракціи кислотъ 270—310° С. чер 48 часовъ.

4) Натровая соль фракціи кислотъ выше 310° С. и въ 48 часовъ не убиваетъ Streptococ. pyog. alb..

IX. Опыты съ Bacill. pyocyaneus.

Для бактеріологическихъ опытовъ также употреблены двухдневные культуры этого микроба сине-зеленаго гноя.

Опытъ № LXV.

Bacill. pyocyaneus + общая смѣсь всѣхъ кислотъ.

	Время дѣйствія и результаты:							
Концентрація.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	+	+	+	+	+	—	—	—
1:100	—	—	—	—	—	—	—	—
Bac. pyocyan.+ 3% Ac. carb.	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LXVI.

Bacill. pyocyaneus + фракція кислотъ 200—270° C.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 200	+	+	+	—	—	—	—	—
1 : 100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LXVII.

Bacill. pyocyaneus + фракція кислотъ 270—310° C.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 2000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 200	+	+	+	+	+	+	—	—
1 : 100	—	—			—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LXVIII.

Bacill. pyocyaneus + фракція кислотъ выше 310° C.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 200	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	—	—	—	—	—	—
4 : 100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LXIX.

Bacill. pyocyaneus + натровая соль общей смѣси кислотъ.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	+	—	—	—	—	—	—
4:100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LXX.

Bacill. pyocyaneus. + натровая соль фракціи кислотъ 200—270° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	+	+	+	+	+	+	—	—
1:100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LXXI.

Bacill. pyocyaneus. + натровая соль фракціи кислотъ 270—310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1:1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1:200	+	+	+	+	+	+	+	+
1:100	+	(+)	—	—	—	—	—	—
4:100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Опытъ № LXXII.

Bacill. pyocyaneus + натровая соль остатка кислотъ выше 310° С.

Концентрація.	Время дѣйствія и результаты: 5 мин.	10 мин.	15 мин.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.
1 : 1000	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 200	+	+	+	+	+	+	+	+
1 : 100	+	+	+	+	—	—	—	—
4 : 100	—	—	—	—	—	—	—	—

Контроль: обильный ростъ.

Выводы: Слѣдовательно изъ всѣхъ гноеродныхъ бактерій наиболѣе противостоитъ дѣйствію нафтеновыхъ кислотъ Bacill. pyocyaneus. Для него недостаточно ½% концентраціи эмульсіи, а требуется по крайней мѣръ 1% концентрація, которая для общей смѣси, фракціи 200—270° С. и фракціи 270—310° С. дѣйствуетъ уже черезъ 5 минутъ, а для остатка выше 310° С. черезъ 15 минутъ. Натровыя соли нафтеновыхъ кислотъ дѣйствуютъ значительно слабѣе именно только въ 4% эмульсіи. Для большей наглядности конечные результаты бактеріологическаго изслѣдованія сопоставлены въ слѣдующихъ таблицахъ:

Конечные результаты бактеріологическаго изслѣдованія нафтеновыхъ кислотъ.

I. Общая смѣсь нафтеновыхъ кислотъ.

Полная стерилизація получалась: [1])

Для бактерій.	Чер. 5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.	Контр. +3% Ac. carbol.
B. Coli com.	Не получалась даже отъ 10% эмульсіи								Стерил. чер. 5 м.
B. Typhi								— 10:100	Стерил. чер. 5 м.
B. Anthracis				— 10:100					Стерил. чер. 24 ч.
Vibrio Cholerae asiat.	— 1:1000					— 1:2000			Стерил. чер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. aur.	— 1:200			— 1:1000					Стерил. чер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. flav.	— 1:200		— 1:1000						Стерил. чер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. alb.	— 1:200		— 1:1000						Стерил. чер. 5 м.
Streptococc. pyog. alb.	— 1:200								Стерил. чер. 5 м.
Bacill pyocyaneus.	— 1:100					— 1:200			Стерил. чер. 5 м.

II. Фракція кислотъ 200—270° C.

Полная стерилизація получалась:

Для бактерій.	Чер. 5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.	Контр. +3% Ac. carbol.
B. Coli com.						— 10:100			Стерил. чер. 5 м.
B. Typhi	— 10:100			— 1:25	— 1:100				Стерил. чер. 5 м.
B. Anthracis	— 10:100							— 1:25	Стерил. чер. 24 ч.
Vibrio Cholerae asiat.	— 1:1000	— 1:2000							Стерил. чер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. aur.	— 1:1000								Стерил. чер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. flav.	— 1:1000								Стерил. чер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. alb.	— 1:1000							— 1:2000	Стерил. чер. 5 м.
Streptococc. pyog. alb.	— 1:200					— 1:1000			Стерил. чер. 5 ч.
Bacill pyocyaneus	— 1:100			— 1:200					Стерил. чер. 5 ч.

[1]) Стерилизація обозначена знакомъ —;
Цифры означаютъ крѣпость эмульсіи.

III. Фракція кислотъ 270—310° С.

Полная стерилизація получалась:

Для бактерій.	Чер. 5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.	Контр. + 3% Ac. carbol.
B. Coli com.	Не получалась даже отъ 10% эмульсіи.								Стерил. чер. 5 м.
B. Typhi								— 10:100	Стерил. чер. 5 м.
B. Anthrac.			— 10:100						Стерил. чер. 24 ч.
Vibrio Cholerae asiat.	— 1:1000				— 1:2000				Стерил. чер. 5 м.
Staph. pyog. aur.	— 1 : 200		— 1:1000						Стерил. чер. 5 м.
Staph. pyog. flav.	— 1 : 200	— 1:1000							Стерил. чер. 5 м.
Staph. pyog. alb.	— 1 : 200	— 1:1000							Стерил. чер. 5 м.
Streptococ. pyog. alb.	— 1 : 200								Стерил. чер. 5 м.
B. pyocyan.	— 1 : 100						— 1 : 200		Стерил. чер. 5 м.

IV. Фракція кислотъ выше 310° С. (Остатокъ.)

Полная стерилизація получалась:

Для бактерій.	Чер. 5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.	Контр. + 3 % Ac. carb.
B. Coli com.	Не получалась даже отъ 10% эмульсіи.								Стерил. чер. 5 м.
B. Typhi	Не получалась даже отъ 10% эмульсіи.								Стерил. чер. 5 м.
B. Anthracis	Не получалась даже отъ 10% эмульсіи.								Стерил. чер. 24 ч.
Vibrio Cholerae asiat.	— 1 : 200			— 1:1000					Стерил. чер. 5 м.
Staphylococ. pyogen. aur.	— 1 : 200			— 1:1000					Стерил. чер. 5 м.
Staphylococ. pyogen. flav.	— 1 : 200		— 1:1000						Стерил. чер. 5 м.
Staphylococ. pyogen. alb.	— 1 : 200		— 1:1000						Стерил. чер. 5 м.
Streptococc. pyog. alb.	— 1 : 200								Стерил. чер. 5 м.
B. pyocyaneus.	— 4 : 100		1 : 100						Стерил. чер. 5 м.

V. Натровая соль общей смѣси кислотъ.

Полная стерилизація получалась:

Для бактерій.	Чер. 5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.	Контр. + 3% Ac. carbol.
B. Coli com.						— 10:100			Стерил. чер. 5 м.
B. Typhi.							— 10:100		Стерил. чер. 5 м.
B. Anthracis	Не получалась даже отъ 10% раствора.								Стерил. чер.24ч.
Vibrio Cholerae asiat.	— 1:1000						— 1:2000		Стерил. чер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. aur.	— 1:100				— 1:200		— 1:1000		Стерил. чер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. flav.	— 1:100			— 1:200			— 1:1000		Стерил. чер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. alb.	— 1:100			— 1:200			— 1:1000		Стерил. чер. 5 м.
Streptococ. pyog. alb	— 1:100						— 1:200		Стерил. чер. 5 м.
B. pyocyan.	— 4:100		— 1:100						Стерил. чер. 5 м.

VI. Натровая соль фракціи кислотъ 200—270° С.

Полная стерилизація получалась:

Для бактерій.	Чер. 5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.	Контр. + 3% Ac. carbol.
B. Coli com.					— 10:100			— 1:25	Стерил. чер. 5 м.
B. Typhi.	— 10:100		— 1:25		— 1:100				Стерил. чер. 5 м.
B. Anthracis	Не получалась даже отъ 10% раствора.								Стерил. чер.24ч.
Vibrio Cholerae asiat.	— 1:1000			— 1:2000					Стерил. чер 5м.
Staphyloc. pyogen. aur.	— 1:100	— 1:200	— 1:1000						Стерил. чер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. flav.	— 1:200		— 1:1000						Стерил. чер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. alb.	— 1:200		— 1:1000						Стерил. чер. 5 м.
Streptococ. pyog. alb.	— 1:100					— 1:200			Стерил. чер. 5 м.
B. pyocyan.	— 1:100						— 1:200		Стерил. чер. 5 м.

VII. Натровая соль фракціи кислотъ 270—310° С.

Полная стерилизація получалась:

Для бактерій:	Чер. 5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 час.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.	Контр. +3% Ac. carbol.
B. Coli com.								— 10:100	Стерил. чер. 5 м.
B. Typhi						— 10:100			Стерил. чер. 5 м.
B. Anthracis.	Не получалась даже отъ 10% раствора								Стерил. чер. 24 ч.
Vibrio Cholerae asiat.	— 1:1000					— 1:2000			Стерил. чер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. aur.	— 1:200			— 1:1000					Стерил. чер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. flav.	— 1:200		— 1:1000				— 1:2000		Стерил. чер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. alb.	— 1:200		— 1:1000				— 1:2000		Стерил. чер. 5 м.
Streptococ. pyogen. alb.	— 1:100							— 1:200	Стерил. чер. 5 м.
B. pyocyan.	— 4:100		— 1:100						Стерил чер. 5 м.

VIII. Натровая соль фракціи кислотъ выше 310° С. (остатка).

Полная стерилизація получалась:

Для бактерій:	Чер. 5 мин.	10 м.	15 м.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.	48 ч.	Контр. +3% Ac. carbol.
B. Coli com.	Не получалась даже отъ 10% раствора.								Стерил. чер. 5 м.
B. Typhi						— 10:100			Стерил. чер. 5 м.
B. Anthracis	Не получалась даже отъ 10% раствора.								Стерил. чер. 24 ч.
Vibrio Cholerae asiat.	— 1:200			— 1:1000				— 1:2000	Стерил. чер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. aur.	— 1:200					— 1:1000			Стерил. чер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. flav.	— 1:200					— 1:1000			Стерил. чер. 5 м.
Staphyloc. pyogen. alb.	— 1:200				— 1:1000				Стерил. чер. 5 м.
Streptococ. pyog. alb.	— 1:100								Стерил. чер. 5 м.
Bacill. pyocyaneus	— 4:100				— 1:100				Стерил. чер. 5 м.

Сравнивая теперь антисептическое дѣйствіе чистыхъ нафтеновыхъ кислотъ съ дѣйствіемъ ихъ натровыхъ солей, мы можемъ отношеніе между ними выразить въ слѣдующей таблицѣ:

Полная стерилизація бактеріальной культуры получалась отъ:

Бактеріи:	Общей смѣси кислотъ.		Кислотъ фракціи 200—270° С.		Кислотъ фракціи 270—310° С.		Остатки кислотъ выше 310° С.	
	Сами кислоты.	Натров. соль.	Сами кислоты.	Натров. соль.	Сами кислоты.	Натров. соль.	Сами кислоты.	Натров. соль.
B. Coli commun.	Стерил. не получалась отъ 10:100	10:100 чер. 2 ч.	10:100 чер. 2 ч.	10:100 чер. 1 ч.	Стерил. не получалась отъ 10:100	10:100 чер. 48 ч.	Стерил. не получалась отъ 10:100	Стерил. не получалась отъ 10:100
B. Typhi	10:100 чер. 48 ч.	10:100 чер. 24 ч.	10:100 чер. 5 м.	10:100 чер. 5 м.	10:100 чер. 48 ч.	10:100 чер. 2 ч.	"	"
B. Anthracis	10:100 чер. 1/2 ч.	Стерил. не получалась отъ 10:100	10:100 чер. 5 м.	Стерил. не получалась отъ 10:100	10:100 чер. 15 м.	Стерил. не получалась отъ 10:100	"	"
Vibrio Cholerae asiat.	1:2000 чер. 2 ч.	1:2000 чер. 24 ч.	1:2000 чер. 10 м.	1:2000 чер. 1/2 ч.	1:2000 чер. 1 ч.	1:2000 чер. 2 ч.	1:2000 чер. 24 ч.	1:2000 чер. 48 ч.
Staphylococcus pyogenes aureus.	1:1000 чер. 1/2 ч.	1:1000 чер. 24 ч	1:1000 чер. 5 м.	1:1000 чер. 15 м.	1:1000 чер. 15 м.	1:1000 чер. 1/2 ч.	1:1000 чер. 1/2 ч.	1:1000 чер. 2 ч.
Staphylococcus pyogenes flavus.	1:1000 чер. 15 м.	1:1000 чер. 24 ч.	1:1000 чер. 5 м.	1:1000 чер. 15 м.	1:1000 чер. 10 м.	1:1000 чер. 15 м.	1:1000 чер. 15 м.	1:1000 чер. 2 ч.
Staphylococcus pyogenes albus.	1:1000 чер. 15 м.	1:1000 чер. 24 ч.	1:1000 чер. 5 м.	1:1000 чер. 15 м.	1:1000 чер. 10 м.	1:1000 чер. 15 м.	1:1000 чер. 15 м.	1:1000 чер. 1 ч.
Streptococcus pyogenes albus	1:200 чер. 5 м.	1:200 чер. 24 ч.	1:1000 чер. 2 ч.	1:200 чер. 2 ч.	1:200 чер. 5 м.	1:200 чер. 48 ч.	1:200 чер. 5 м.	1:100 чер. 5 м.
Bacill. pyocyaneus	1:200 чер. 2 ч.	1:100 чер. 15 м.	1:200 чер. 1/2 ч.	1:200 чер. 24 ч.	1:200 чер. 24 ч.	1:100 чер. 15 м.	1:100 чер. 15 м.	1:100 чер. 1 ч.

Слѣдовательно натровыя соли нафтеновыхъ кислотъ обладаютъ также положительными дезинфицирующими свой-

ствами, хотя и меньшими, чѣмъ сами кислоты. Принимая однако въ расчетъ ихъ легкую растворимость въ водѣ и громадное преимущество въ этомъ отношеніи передъ самими кислотами, можно ихъ смѣло рекомандовать для замѣны послѣднихъ на практикѣ, напр., при дезинфекціи холерныхъ испражненій.

Самыми сильными въ дезинфицирующемъ отношеніи являются кислоты фракціи 200—270° С. Такъ какъ другія а) 270—310°С. б) остатокъ выше 310° С., а также и в) общая смѣсь проявляютъ дезинфицирующую силу только немногимъ меньшую, чѣмъ у фракціи 200—270° С., то отдѣльныя изолированныя кислоты (гепта-, окто-, нона-, дека и ундеканафтеновыя) не введены въ кругъ изслѣдованія.

Результаты нашего бактеріологическаго изслѣдованія нафтеновыхъ кислотъ, согласуются съ данными, полученными И. Д. Купцисомъ, изслѣдовавшимъ антисептическія свойства общей смѣси кислотъ. Такъ какъ Купцисъ для полученія чистыхъ кислотъ исходилъ изъ метиловаго эфира общей смѣси, который послѣ перегонки, подвергалъ омыленію, то въ смѣси полученныхъ имъ кислотъ очевидно отсутствовали самые высшіе гомологи, метиловой эфиръ которыхъ не поддается перегонкѣ безъ разложенія (подъ обыкновеннымъ давленіемъ.) Мы поэтому полученныя имъ числа должны сравнивать съ числами, полученными нами для фракціи кислотъ 200—270° С.[1]), при чемъ оказывается:

Кислоты Купциса[1]).				Наши кислоты фракціи 200—270° С.
Vibrio cholerae asiat.	— въ концентр.	1:2000	убив. чер. 5 м.	— чер. 10 мин.
Staphyloc. pyog aur.	— „ „	1:1000	„ „ 60 „	— „ 5 „
Staph.pyog.alb et flav.	— „ „	1:1000	„ „ 15 „	— „ 5 „
Bacill. Anthracis	— „ „	1:25	„ „ 30 ч.	— „ 48 час.
„ Coli commun.	— „ „	1:25	„ „ 30 „	— „ (1:10) 2 ч.
„ Typhi	— „ „	1:25	„ „ 30 „	— „ 1/2 час.

[1]) Собственно въ кислотахъ И. Д. Купциса слѣдуетъ предполагать и кислоты кипящія 270—310° С., болѣе слабо дѣйствующія.

Бактеріологическое изслѣдованіе нафтеноваго мыла.

Всего нами приготовлены 3 сорта нафтеноваго мыла:

1) мыло, содержащее 30% Ac. cruda № I,
2) „ „ 30% „ „ № II,
3) „ „ 30% „ „ № III.

Опыты произведены такимъ образомъ, что къ 0,5 куб. с. м. 20% стерилизованнаго раствора мылъ, прибавлено 0,5 куб. с. м. двухдневной бульонной бактеріальной культуры. Полученная смѣсь, содержащая слѣдовательно 10% чистаго мыла, оставлена на опредѣленное время въ покоѣ, послѣ чего 3 платиновыя иглы перевиты въ чистый бульонъ.

Опытъ № 1.

Мыло содерж. 30% Ac. cruda № 1.

Время дѣйствія:

		5 м.	15 м.	½ ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.
B. Col. com.	мыло съ 30% нафт. кисл.	+	+	+	—	—	—
	контрольное мыло.	+	+	+	—	—	—
B. Typhi.	мыло съ 30% нафт. кисл.	(+)	—	—	—	—	—
	контрольное мыло.	+	+	+	+	(+)	—
B. Anthracis.	мыло съ 30% нафт. кисл.	+	+	+	+	+	+
	контрольное мыло.	+	+	+	+	+	+
Vibrio cholerae asiat.	мыло съ 30% нафт. кисл.	—	—	—	—	—	—
	контрольное мыло.	+	(+)	—	—	—	—
Staphylococ. pyogenes aur.	мыло съ 30% нафт. кисл.	+	—	—	—	—	—
	контрольное мыло.	+	+	—	—	—	—

Это нафтеновое мыло слѣдовательно на Bacill. Typhi дѣйствуетъ значительно сильнѣе основнаго мыла, производя стерилизацію уже черезъ 15 минутъ. Для убиванія холерныхъ вибріоновъ требовалось даже менѣе 5, а для Staphylococcus pyogenes aur. менѣе 10 минутъ.

Опытъ № II.

Мыло содерж. 30% Ac. crud. № II.

Время дѣйствія:

		5 м.	15 м.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.
B. Coli com.	мыло съ 30% Ac. cr. № II	+	+	+	—	—	—
	контр. основн. мыло	+	+	+	—	—	—
B. Typhi	мыло съ 30% Ac. cr. № II	+	+	+	(+)	—	—
	контр. основн. мыло	+	+	+	+	(+)	—
B. Anthracis	мыло съ 30% Ac. cr. № II	+	+	+	+	+	+
	контр. основн. мыло	+	+	+	+	+	+
Vibrio Cholerae asiat.	мыло съ 30% Ac. cr. № II	—	—	—	—	—	—
	контр. основн. мыло	+	(+)	—	—	—	—
Staphyloc. pyog. aur.	мыло съ 30% Ac. cr. № II	+	+	—	—	—	—
	контр. основн. мыло	+	+	—	—	—	—

Опытъ № III.

Мыло содерж. 30% Ac. cr. № III.

Время дѣйствія:

		5 м.	15 м.	1/2 ч.	1 ч.	2 ч.	24 ч.
B. Coli com.	мыло съ 30% Ac. cr. № III.	+	+	+	—	—	—
	контр. основн. мыло	+	+	+	—	—	—
B. Typhi	мыло съ 30% Ac. cr. № III.	+	+	+	(+)	—	—
	контр. основн. мыло	+	+	+	+	(+)	—
B. Anthracis	мыло съ 30% Ac. cr. № III.	+	+	+	+	+	+
	контр. основн. мыло	+	+	+	+	+	+
Vibrio Cholerae asiat.	мыло съ 30% Ac. cr. № III.	+	(+)	—	—	—	—
	контр. основн. мыло	+	(+)	—	—	—	—
Staphyloc. pyog. aur.	мыло съ 30% Ac. cr. № III.	+	+	—	—	—	—
	контр. основн. мыло	+	+	—	—	—	—

Выводы: Сравнивая дѣйствія всѣхъ трехъ сортовъ нафтеновыхъ мылъ съ дезинфицирующимъ дѣйствіемъ основнаго мыла, мы находимъ, что значительно сильнѣе по отношенію къ Bacill. Typhi, Vibrio Cholerae asiat. и Staphylococcus pyogen. aur. дѣйствуетъ лишь мыло, приготовленное съ Ac. crud. № I, т. е. общей смѣсью кислотъ, изъ которыхъ

низшія кислоты еще не удалены. Это вполнѣ совпадаетъ съ результатомъ общаго бактеріологическаго изслѣдованія нафтеновыхъ кислотъ, по которому низшіе гомологи нафтеновыхъ кислотъ обладаютъ болѣе сильными дезинфицирующими свойствами, чѣмъ высшіе.

При приготовленіи медицинскаго мыла изъ нафтеновыхъ кислотъ, раціональнѣе всего было бы употреблять именно или всю смѣсь чистыхъ кислотъ или еще лучше часть кипящую при 200—270° С.

Испытаніе дезодорирующихъ свойствъ нафтеновыхъ кислотъ.

Для этого изслѣдованія употреблены слѣдующія фракціи нафтеновыхъ кислотъ:

1) общая смѣсь всѣхъ кислотъ — Acid. crud. № I;
2) остатокъ, кипящій выше 270° С. — Acid. crud. № II;
3) остатокъ, кипящій выше 310° С. — „ „ № III;
4) очищенныя нафтеновыя кислоты:
   a) фракція 200—270° С.,
   b) „ 270—310° С.

Опытъ № I.

Мясной сокъ, полученный выжиманіемъ свѣжаго бычачьяго мяса подъ прессомъ, оставленъ въ тепломъ мѣстѣ до полнаго загниванія. Когда былъ замѣченъ сильный гнилостный запахъ, сокъ въ количествѣ 10 куб. с. м. розлитъ въ широкія пробирки, въ которыя прибавлено по 5 куб. с. м. 10% эмульсіи кислотъ, приготовленной посредствомъ взбалтыванія съ 5% растворомъ соды.

Содержаніе нафтеновыхъ кислотъ въ изслѣдуемой жидкости слѣдовательно равнялось 3,3%.

Опытъ № I[1]).

	Контр. + сода.				+ Ас. сг. № I.		+ Ас. сг. № II.		+ Ас. сг. № III.		Фракц. 200—270° С.		Фракц. 270—310° С.		Na-соль всей смѣси кислотъ.	
	Запахъ.	H_2S	Запахъ.	H_2S	Запахъ.	H_2S	Запахъ.	H_2S	Запахъ.	H_2S	Запахъ.	H_2S	Запахъ.	H_2S	Запахъ.	H_2S
Тотчасъ послѣ смѣшенія.	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Чер. 1 ч.	++	++	++	++	++	+	++	+	++	+	++	+	++	+	++	+
Чер. 2 ч.	++	+	++	+	++	(+)	++	(+)	++	(+)	++	(+)	++	(+)	++	+
Чер. 3 ч.	++	(+)	++	(+)	++	—	++	—	++	—	++	—	++	—	++	(+)
Чер. 6 ч.	++	—	++	—	(+)[2]	—	(+)	—	(+)	—	(+)	—	(+)	—	++	—
Чер. 1 день.	++	(+)	++	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	—[3]	—	(+)	—	++	(+)
Чер. 2 дня.	++	(+)	++	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	—	—	(+)	—	++	(+)
Чер. 6 дней.	++	(+)	++	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	—	—	(+)	—	++	(+)

Нужно замѣтить, что въ этомъ опытѣ жидкость находилась въ пробиркахъ, затрудняющихъ взбалтываніе. Нафтеновыя кислоты, какъ болѣе легкія всплыли на верхъ жидкости, покрывая ее сплошнымъ слоемъ.

Такъ какъ содержаніе сѣроводорода въ контрольныхъ банкахъ значительно уменьшилось (до слѣдовъ), то исчезновенію его въ остальныхъ банкахъ едва ли можно придать большое значеніе.

Съ исчезновеніемъ (или уменьшеніемъ) сѣроводорода, измѣнился и гнилостный запахъ, принимая непріятный, какъ бы кислый оттѣнокъ.

[1]) Объясненіе знаковъ слѣдующихъ таблицъ:
++ = сильная реакція на сѣроводородъ,
+ = ослаблен. „ „ „
(+) = слѣды „ „ „
— = отсутствіе „ „ „

[2]) Гнилостный запахъ весьма слабо слышится, почти вполнѣ замаскированъ запахомъ кислотъ.

[3]) Слышится лишь запахъ самихъ кислотъ.

Опытъ № II.

Это повтореніе перваго опыта съ тою разницею, что жидкость здѣсь разлита по объемистымъ стеклянкамъ, допускающимъ частое взбалтываніе.

	Контр. + сода.				Ac. cr. № I.		Ac. cr. № II.		Ac. cr. № III.		Фракція 200-270°C.		Фракція 270-310°C.		Na-соль кисл. всей смѣси.	
	Запахъ.	H_2S	Запахъ.	H_2S	Запахъ.	H_2S	Запахъ.	H_2S	Запахъ.	H_2S	Запахъ.	H_2S	Запахъ.	H_2S	Запахъ.	H_2S
Тотчасъ послѣ смѣшенія.	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Чер. 1 часъ	++	+	++	+	++	(+)	++	(+)	++	(+)	++	(+)	++	(+)	++	(+)
Чер. 2 часа	++	(+)	++	(+)	+	—	+	—	+	—	+	—	+	—	++	(+)
Чер. 3 часа	++	(+)	++	(+)	+	—	+	—	+	—	+	—	+	—	++	(+)
Чер. 6 час.	++	—	++	—	+	—	+	—	+	—	+	—	+	—	++	—
Чер. 1 день	++	(+)	++	(+)	+	(+)	(+)	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	++	(+)
Чер. 2 дня	++	(+)	++	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	++	(+)
Чер. 6 дней	++	(+)	++	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	++	(+)

Съ исчезнованіемъ и уменьшеніемъ сѣроводорода, запахъ гніющей жидкости измѣнялся, принимая кислый оттѣнокъ, въ какомъ видѣ онъ уже дальше сохранился безъ измѣненія.

Опытъ № III.

Въ объемистыя банки разлито по 20 куб. с. м. гніющаго мяснаго сока, къ которому прибавлено 20 куб. с. м. 20% эмульсіи нафтеновыхъ кислотъ, эмульсированныхъ посредствомъ гумми-арабика. Каждая стклянка слѣдовательно содержала 10% растворъ нафтеновыхъ кислотъ.

	Контроль		Ас. сг. № I.		Ас. сг. № II.		Ас. сг. № III.		Фракція 200-270° С.		Фракція 270-310° С.		Na-соль чист. кисл. всей смѣси.	
	Запахъ	H_2S.	Запахъ	H_2S.	Запахъ	H_2S.	Запахъ	H_2S.	Запахъ	H_2S.	Запахъ	H_2S.	Запахъ	H_2S.
Готч. послѣ смѣшенія	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Чер. 1 ч.	++	+	++	(+)	++	(+)	++	(+)	++	(+)	++	(+)	++	+
Чер. 2 ч	++	(+)	++	—	+	—	+	—	+	—	+	—	+	(+)
Чер. 3 ч.	++	—	++	—	+	—	++	—	++	—	++	—	++	—
Чер. 6 ч.	++	(+)	+	(+)	+	—	++	—	++	—	++	—	++	—
Чр.1 день	++	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	++	(+)
Чер.2 дня	++	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	++	(+)
Чер. 6 дн.	++	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	(+)	++	(+)

Опытъ № IV.

35 грм. кала растерты съ 70,0 грм. воды и на день оставлены въ тепломъ мѣстѣ. Взболтанная жидкость разлита въ пробирки по 10 куб. с. м., къ которымъ прибавлено 5куб. с. м. 10% эмульсіи нафтеновыхъ кислотъ, эмульсированныхъ съ 5% растворомъ соды.

Во время опыта пробирки **не** взбалтывались.

	Контр. + сода		Ас. сг. № I.	Ас. сг. № II.	Ас. сг. № III.	Фракція 200-270°С.	Фракція 270-310°С.	Na-соль всей смѣс. чист.кисл.
	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ
Тотчасъ послѣ смѣшенія	++	++	++	++	++	++	++	++
Чер. 1 час.	++	++	+	+	+	+	+	++
Чер. 2 час.	++	++	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	++
Чер. 3 час.	++	++	—*)	—	—	—	—	++
Чер. 6 час.	++	++	—	—	—	—	—	++
Чер. 1 день	++	++	—	—	—	—	—	++
Чер. 2 дня	++	++	—	—	—	—	—	++
Чер. 6 дней	++	++	—	—	—	—	—	++

*) Характерный фекальный запахъ исчезъ; слышится лишь запахъ самихъ кислотъ.

Опытъ № V[1]).

	Контр. + сода		Ac. cr. № I.	Ac. cr. № II.	Ac. cr. № III	Фракція 200-270°C.	Фракція 270-310°C.	Na-соль чист. кисл
	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ	Запахъ
Тотчасъ послѣ смѣшенія	++	++	++	++	++	++	++	++
Чер. 1 час.	++	++	++	++	++	++	++	++
Чер. 2 час.	++	++	+	+	+	+	+	++
Чер. 3 час.	++	++	+	+	+	+	+	++
Чер. 6 час.	++	++	+	+	+	+	+	++
Чер. 1 день	++	++	+	+	+	+	+	++
Чер. 2 дня	++	++	+	+	+	+	+	++
Чер. 6 дней	++	++	+	+	+	+	+	++

Рядомъ съ запахомъ нафтеновыхъ кислотъ, даже послѣ шестидневнаго дѣйствія послѣднихъ, слышится хотя и ослабленный фекальный запахъ, — стклянки, содержащія растворъ соды и растворъ натровыхъ солей чистыхъ нафтеновыхъ кислотъ, по запаху ничѣмъ не отличаются отъ контрольной.

Выводы: Сопоставляя теперь результаты этихъ пяти опытовъ, можно прійдти къ заключенію, что нафтеновыя кислоты, какъ неочищенныя, такъ и очищенныя, а также ихъ соли дезодорирующими свойствами не обладаютъ, хотя онѣ въ нѣкоторыхъ случаяхъ способны уменьшить или заглушить гнилостный и фекальный запахъ. Это особенно имѣетъ мѣсто тогда, когда кислоты въ состояніи сплошь покрыть поверхность гніющей жидкости. Въ химическую же реакцію съ веществами, обусловливающими характерный запахъ faeces, нафтеновыя кислоты, по видимому не вступаютъ.

[1]) Повтореніе опыта № IV съ тою разницею, что жидкость разлита въ объемистыя стклянки и до начала и во время опыта часть взбалтывалась.

Испытаніе нафтеновыхъ кислотъ относительно ихъ способности, задерживать ростъ фекальныхъ бактерій.

Свѣжій калъ размѣшанъ съ водой до полученія жидкой кашицы. Послѣдняя въ количествѣ 80 грм. розлита въ обыкновенныя банки и къ ней прибавлено 20 грм. эмульсіи общей смѣси нафтеновыхъ кислотъ; съ такимъ расчетомъ, чтобы въ

банкѣ № I концентрація кислотъ равнялась 1 : 1000,
„ № II „ „ „ 1 : 100,
„ № III „ „ „ 1 : 25,
„ № IV „ „ „ 1 : 10.
Банка № V — контрольная.

Послѣ тщательнаго смѣшенія изъ каждой банки въ промежуткахъ 10 мин., 1/2 ч., 1 ч., 2 ч., 24 ч. одна платиновая петля перевита въ жидкую желатину, которая затѣмъ вылита въ чашки Петри. Наблюденія за ростомъ производились черезъ день (24 часа). Результаты изложены на слѣдующей таблицѣ, при чемъ знаки:

— означаетъ отсутствіе роста,
(+) „ мало колоній,
\+ „ много, но еще не сливающихся колоній,
\# „ много колоній, отчасти уже сливающихся.

Время дѣйствія кислотъ	10 мин.		1/2 часа		1 часъ		2 часа		24 часа		Время наблюд.
	Ростъ	Желатина	Ростъ	Желатина	Ростъ	Желатина	Ростъ	Желатина	Ростъ	Желатина	
Банка № I	+	не разжижена	+	не разжижена	+	не разжижена	+	не разжижена			Чер. 24 ч.
„ № II	(+)	„	(+)	„	(+)	„	(+)	„			
„ № III	(+)	„	—	„	—	„	—	„			
„ № IV	—	„	—	„	—	„	—	„			
Контроль:	+	„									
Банка № I	++	мѣстами разжижена	++	мѣстами разжижена	++	мѣстами разжижена	++	не разжижена	+	не разжижена	Чер. 2 дня
„ № II	+	не разжижена	+	не разжижена	+	не разжижена	+	„	(+)	„	
„ № III	(+)	„	(+)	„	(+)	„	(+)	„	—	„	
„ № IV	—	„	—	„	—	„	—	„	—	„	
Контроль:	++	разжижена									
Банка № I	р а з ж н ж е н а								++	мѣстами разжижена	Чер. 3 дня
„ № II	++	мѣстами разжижена	++	мѣстами разжижена	++	мѣстами разжижена	++	мѣстами разжижена	+	не разжижена	
„ № III	+	не разжижена	+	не разжижена	+	не разжижена	+	не разжижена	(+)	„	
„ № IV	(+)	„	(+)	„	(+)	„	(+)	„	—	„	
Контроль:	разжижена										
Банка № I	р а з ж и ж е н а								++	мѣстами разжижена	Чер. 4 дня
„ № II									++	тоже	
„ № III	++	мѣстами разжижена	++	мѣстами разжижена	++	мѣстами разжиже н.	++	мѣстами разжижена	+	не разжижена	
„ № IV	+	не разжижена	+	не разжижена	+	не разжижена	+	не разжижена			
Контроль:	разжижена.										

Желатина во всѣхъ чашкахъ совершенно разжижена чер. 5 дней.

Слѣдовательно уже концентрація 1:1000 (при дѣйствіи въ продолженіи двухъ часовъ) въ состояніи была задержать разжиженіе желатины на 1 день. Болѣе сильныя концентраціи способны задержать ростъ фекальныхъ бактерій, а также и разжиженіе желатины прямо пропорціонально ихъ концентраціи и времени дѣйствія, при чемъ однако даже отъ 10% эмульсіи полной стерилизаціи фекальныхъ бактерій не получалось. — На шестой день желатина во всѣхъ чашкахъ была разжижена. Фекальный запахъ во все время опытовъ былъ ясно замѣтенъ.

Глава III.

Дѣйствіе нафтеновыхъ кислотъ на теплокровныхъ животныхъ.

Уже древнѣйшіе народы, имѣющіе дѣло съ нефтяными продуктами, признали за ними нѣкоторыя цѣлительныя свойства. Такъ сама нефть уже издавна употреблялась при леченіи кожныхъ болѣзней, цынги и ревматическихъ болей, а выдѣленный изъ нея керосинъ и въ настоящее время народомъ считается хорошимъ средствомъ противъ холеры.

Болѣе или менѣе благотворное дѣйствіе въ леченіи кожныхъ болѣзней впослѣдствіе приписано почти всѣмъ препаратамъ, приготовленнымъ изъ нефти, и его можно было поэтому также ожидать отъ нафтеновыхъ кислотъ. Къ тому же послѣднія обладаютъ хорошими антисептическими свойствами, главнымъ образомъ по отношенію къ гноеродным бактеріямъ, что дѣлаетъ ихъ клиническое изученіе весьма желательнымъ.

Вслѣдствіе этого соображенія, нами и начаты опыты надъ вліяніемъ чистыхъ нафтеновыхъ кислотъ на животный организмъ.

Единственными литературными свѣдѣніями относительно ядовитости нафтеновыхъ кислотъ, являются сообщенія И. Д. Купциса. Означенный авторъ находитъ, что выдѣленная имъ изъ нефти общая смѣсь нафтеновыхъ кислотъ, какъ и нафтеновыя кислоты полученныя изъ мазута, обладаютъ ядовитымъ дѣйствіемъ не только относительно холоднокровныхъ животныхъ: рыбъ, лягушекъ и раковъ, а также и весьма вредно отзываются на кошкахъ и собакахъ.

Наши опыты поставлены съ морскими свинками, кошками и собакой. Свинкамъ нафтеновыя кислоты впрыснуты подъ кожу, а кошкамъ, какъ и собакѣ введены эмульсированныя посредствомъ гумми-арабика, отдѣльныя фракціи кислотъ, при помощи зонда въ желудокъ.

A. Опытъ надъ морскими свинками.

Опытъ I.

Морскимъ свинкамъ впрыснуты подъ кожу ниже обозначенныя количества стерилизованной общей смѣси нафтеновыхъ кислотъ. Вліяніе впрыскиваній констатировано ежедневнымъ взвѣшиваніемъ животныхъ.

№№	Полъ животныхъ	Сколько введено подъ кожу	Примѣчанія	Вѣсъ животныхъ въ граммахъ									
				Передъ опыт.	Черезъ 1 сут.	Черезъ 2 сут.	Черезъ 3 сут.	Черезъ 4 сут.	Черезъ 5 сут.	Черезъ 7 сут.	Черезъ 9 сут.	Черезъ 12 сут.
1	Самецъ	1 ccm.	Болѣзнен. явленій не замѣчено	390	362	340	330	310	335	355	362	393
2	тоже	1 ccm.	тоже	420	410	440	455	—	—	—	—	—
3	тоже	1,5 ccm.	тоже	385	365	353	375	—	390	—	—	—
4	тоже	1,5 ccm.	тоже	380	362	350	340	343	355	370	382	—
5	тоже	2,5 ccm.	тоже	610	595	576	540	545	546	570	590	605
6	тоже	3,0 ccm.	Произведены два укола	553	545	530	520	513	520	530	550	—

Опыты прекращены, вслѣдствіе неудобствъ вводить еще большія количества нафтеновыхъ кислотъ. Кромѣ довольно рѣзкаго паденія (за исключеніемъ № 2), вѣса, болѣзненныхъ явленій не замѣчено.

Опытъ № II.

Свинкамъ впрыснуты стерилизованныя кислоты фракціи 200—270° С.

№№	Полъ животныхъ	Сколько введено подъ кожу	Примѣчанія	Вѣсъ животныхъ въ граммахъ								
				Передъ опыт.	Черезъ 1 сут.	Черезъ 2 сут.	Черезъ 3 сут.	Черезъ 4 сут.	Черезъ 5 сут.	Черезъ 7 сут.	Черезъ 9 сут.	Черезъ 12 сут.
7	Самецъ	0,45 ccm.	Особыхъ болѣзненныхъ явленій не замѣчено	535	510	502	490	475	476	480	505	530
8	тоже	0,45 ccm.	тоже	575	552	540	535	530	533	530	545	570
9	тоже	1,5 ccm.	тоже	410	385	370	372	—	378	380	390	—
10	тоже	3,0 ccm.	Впрыснуто въ 2-хъ пріем. животныя заболѣли черезъ 2 часа послѣ впрыскиванія: потеря равновѣсія, паденіе на бокъ.	485	—	—	—	—	—	—	—	—
11	тоже	4,0 ccm.		565	—	—	—	—	—	—	—	—
			Свинка № 10	умерла черезъ 6 ч. послѣ впрыскиванія.								
			„ № 11	„ „ 9 „ „ „								

Здѣсь слѣдовательно, кромѣ обыкновеннаго уменьшенія въ вѣсѣ въ болѣе легкихъ случаяхъ заболѣванія, замѣчается также тяжкое заболѣваніе (съ потерей чувства равновѣсія) отъ большихъ дозъ, оканчивающееся смертью. И здѣсь фракція 200—270° С., какъ и въ бактеріологическихъ опытахъ, проявила гораздо болѣе сильное дѣйствіе, чѣмъ общая смѣсь всѣхъ нафтеновыхъ кислотъ. Вскрытіе свинки, произведенное асистентомъ Гигіеническаго института Д-ромъ А. И. Раммуль, не обнаружило никакихъ характерныхъ измѣненій внутренныхъ органовъ такъ же, какъ и во всѣхъ другихъ опытахъ.

Опытъ № III.

Морскимъ свинкамъ впрыснуто опредѣленное количество стерелизованныхъ кислотъ фракціи 270—310° С.

№№	Полъ животныхъ.	Сколько впрыснуто подъ кожу.	Примѣчанія.	Вѣсъ животныхъ въ граммахъ								
				Передъ опыт.	Черезъ 1 сут.	Черезъ 2 сут.	Черезъ 3 сут.	Черезъ 4 сут.	Черезъ 5 сут.	Черезъ 7 сут.	Черезъ 9 сут.	Черезъ 12 сут.
12	Самецъ.	1,5 ccm.	Особыхъ болѣзн. явленій не замѣч.	370	310	300	—	315	330	350	—	—
13	тоже	1,5 ccm.	Свинка нѣсколько скучна, мало подвижна, черезъ $1^1/_2$ сутки умерла.	375	360	—	—	—	—	—	—	—
14	тоже	2,0 ccm.	Особенныхъ болѣзненныхъ явленій не замѣчено.	405	390	382	380	390	394	—	—	—
15	тоже	2,0 ccm.		415	390	385	386	—	395	410	—	—

Смерть свинки № 13 пришлось отнести не къ дѣствію нафтеновыхъ кислотъ, а къ не выясненнымъ постороннимъ вліяніямъ, такъ какъ другая контрольная свинка осталась жива и повидимому здорова (если не считать уменьшенія въ вѣсѣ), также какъ и свинки № 14 и 15, получившія бо́льшую дозу кислотъ.

Такимъ образомъ дѣйствіе нафтеновыхъ кислотъ при введеніи подъ кожу морскимъ свинкамъ довольно слабое, такъ какъ смертельной дозой является лишь 3 грам. фракціи 200—270° С. (самой сильной), что равняется приблизительно 6,0 граммамъ на килограммъ вѣса опытного животнаго. —

Опыты съ кислотными остатками выше 310° С. надъ морскими свинками не произведены, вслѣдствіе большой вязкости данной фракціи, затрудняющей ихъ введеніе подъ кожу. Также не даны эмульсіи кислотъ морскимъ свинкамъ per os, вслѣдствіе невозможности введенія желудочнаго зонда.

Б. Опыты надъ кошками.

Въ опытахъ надъ кошками нафтеновыя кислоты даны исключительно per os, посредствомъ желудочнаго зонда, при чемъ кислоты были эмульсированы посредствомъ гуммиарабика. Такъ какъ по даннымъ, полученнымъ изъ опытовъ надъ морскими свинками, вредное дѣйствіе нафтеновыхъ кислотъ не великое, опыты съ кошками прямо начались съ 5-тью граммами кислотъ.

Опытъ № I.

2-го Октября 1902 г. Кошка вѣсила 2620 граммъ. Дано per os 5,0 граммъ кислотъ общей смѣси. Начало опыта въ 10 часовъ 30 минутъ утра.

Полчаса кошка спокойна, время отъ времени чихаетъ; черезъ 40 минутъ рвота, послѣ чего являются признаки отравленія:

Потеря равновѣсія, паденіе на бокъ, съ трудомъ передвигается, такъ какъ заднія ноги очевидно парализованы. Въ 11 час. 40 мин. снова рвота.

„ 11 „ 50 „ возбужденное состояніе, все старается подняться къ крышкѣ клѣтки, но падаетъ обратно, при чемъ валится не только на бокъ, но даже и на спину.

„ 12 „ успокоилась, лежитъ упираясь головой о полъ; качается изъ стороны въ сторону.

„ 1 „ часъ лежитъ очевидно безъ сознанія. Дышетъ спокойно.

Такъ провела весь день.

3-го Октября утромъ по видимому здорова, но замѣтно похудѣла; ѣстъ данное ей мясо. Вѣсъ ея = 2440 грм. 4-го Октября совсѣмъ оправилась, но вѣситъ только 2350 грм.

Въ 11 час. 30 мин. ей снова дано 5,0 грм. тѣхъ же кислотъ.
„ 1 „ 40 „ сонлива, тыкаетъ, засыпая, головой о полъ.
Въ 1 часъ. 50 мин. спитъ; разбужена и поставлена на ноги, не можетъ ходить; ноги не дѣйствуютъ, особенно заднія; падаетъ не только на бокъ, но даже и на спину.
„ 1 „ 55 „ чихаетъ. Позывъ къ рвотѣ, которая однако не происходитъ. Сдѣлается безпокойной, старается подняться къ крышкѣ клѣтки, причемъ падаетъ обратно; это состояніе длится около 10 минутъ
2 час. 15 мин. Судороги, особенно въ ногахъ.
2 „ 25 „ Сильныя судороги, головой бьетъ о полъ клѣтки, лежитъ на боку.
4 „ 5 „ Смерть.

Вскрытіе не обнаружило никакихъ замѣтныхъ измѣненій внутреннихъ органовъ.

Опытъ № II.

11-го Октября 1902 г. Вѣсъ кошки = 2965 гр. Дано per os 5,0 кислотъ фракціи 200—270°С.

Начало опыта 11 час. 40 мин.

12 час. 10 мин. Сонлива, лежитъ спойкойно.
12 „ 15 „ Сонъ. Будучи разбужена, очевидно трудно оріентируется. Если же поставить на ноги, не можетъ удержать равновѣсія, падаетъ даже на спину. Оставленная въ покоѣ въ клѣткѣ опять засыпаетъ.
1 „ 15 „ Безрезультатные позывы къ рвотѣ.
1 „ 35 „ Конечности парализованы, языкъ высунутъ,

зрачки сильно расширены, не реагируютъ на свѣтъ. Поставлена на ноги, не въ состоянiи стоять.

2 час. — мин. Лежитъ на боку съ высунутомъ языкомъ, судорогъ нѣтъ.

4 „ — „ Смерть.

Рвоты въ данномъ опытѣ совсѣмъ не было.

Опытъ № III.

16-го Октября 1902 г. Вѣсъ кошки = 2870 граммъ. Дано 5,0 гр. кислотъ фракцiи выше 310° С. Начало опыта: 3 часа 50 мин.

4 час. 20 мин. Рвота; послѣ рвоты сидитъ нормально, спокойно, нѣсколько сонлива.

4 „ 45 „ Сидитъ качаясь изъ стороны въ сторону.

4 „ 50 „ Возбужденное состоянiе, продолжающееся около 10 минутъ, старается подняться къ крышѣ клѣтки, но падаетъ обратно; сътрудомъ сохраняетъ равновѣсiе.

5 „ 10 „ Спитъ спокойно, реагируетъ на зовъ.

9 час. вечера. Лежитъ понуря голову, не реагируетъ болѣе на зовъ.

Ночью умерла.

Опытъ № IV.

19-го октября 1902 г. Вѣсъ кошки 3040 гр. Дано per os. 5,0 кисл. гр. фракцiи 270—310° С. Начало опыта. 1 час. 20 мин.

2 час. 20 „ Сонное состоянiе.

2 „ 30 „ Конечности парализованы, не можетъ ходить, зрачки расширены.

12 час. 30 мин. ночи умерла. Передъ смертью судороги.

Рвоты не было совсѣмъ.

Резюмируя теперь эти 4 опыта надъ кошками, мы замѣчаемъ, что дозы въ 5,0 гр. всѣхъ фракцій нафтеновыхъ кислотъ, являются уже смертельными для нихъ (за исключеніемъ общей смѣси кислотъ, при которой, не смотря на меньшій вѣсъ кошки, требовалось повтореніе пріема). Признаки отравленія во всѣхъ 4-хъ случаяхъ тѣже, главнымъ образомъ потеря равновѣсія, параличъ конечностей; рвота не всегда выступала; въ фракціяхъ 200—270 и 270—310°С, совсѣмъ отсутствовало возбужденное состояніе.

Такимъ образомъ нафтеновыя кислоты въ дозахъ 5-ти граммъ, представляютъ собой специфическій ядъ для кошекъ.

B. Опытъ надъ собакой.

Такъ какъ проф. Хлопинымъ въ I полугодіи 1902 г. уже были произведены опыты надъ дѣйствіемъ изолированной нами общей смѣси нафтеновыхъ кислотъ на собакъ, при чемъ собака вѣсомъ около 6½ кило оказалась совершенно индиферентной даже къ громадному пріему въ 10,0 гр. кислотъ, намъ оставалось лишь изслѣдовать ихъ хроническое дѣйствіе, которое могло можетъ быть имѣть мѣсто при продолжительномъ введеніи безвредныхъ разовыхъ дозъ.

Опыты наши произведены надъ собакою вѣсившей въ началѣ опыта 9500 грамм. (около 23¾ фунта), вполнѣ здоровой, моча которой была совершенно нормальнаго состава.

Приведемъ здѣсь полученные нами результаты:

Опыты произведены съ общей смѣсью всѣхъ нафтеновыхъ кислотъ, эмульсированныхъ посредствомъ гумми-арабика. Кислоты даны per os посредствомъ желудочнаго зонда [1]).

---

[1]) Собака молодая, по сообщенію хозяина 8 мѣс.

Число дня опыта.	Вѣсъ собаки.	Сколько дано.	Моча.	Примѣчанія.
Передъ оп	9500 гр.	—	Норм., кислой реакц.,	
12/X	—	5,0 гр.	несодерж. бѣлка	Черезъ часъ рвота. Другихъ явленій не было.
13/X	—	5,0 „	Норм., бѣлка нѣтъ.	
14/X	—	5,0 „	„ „ „	тоже
15/X	9300 гр.	5,0 „	„ „ „	Рвоты не было.
16/X	—	5,0 „	„ „ „	Рвота черезъ 2 час.
17/X	—	5,0 „	„ „ „	„ „ 8 „
18/X	8800 гр.	5,0 „	„ „ „	„ „ 7 „
19/X	—	5,0 „	„ „ „	„ „ 3 „
20/X	9000 гр.	5,0 „	„ „ „	„ „ 1 „
21/X	—	5,0 „	„ „ „	„ „ 1 „
22/X	9600 гр.	Опытъ прекращенъ.		

Такимъ образомъ собака въ теченіи 10 дней получила всего 50,0 гр. нафтеновыхъ кислотъ, безъ замѣтнаго для ея здоровья вреда. Единственными признаками заболѣванія была рвота, которая однако произошла безъ всякаго напряженія. Аппетитъ собаки во все время опытовъ былъ превосходный, и обыкновенно она сейчасъ послѣ опыта принималась за данныя ей кости. Даже особеннаго отвращенія къ запаху кислотъ у ней не замѣчалось, такъ какъ она нѣсколько разъ снова глотала вырванные остатки пищи.